This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

YPL RESEARCH LIBRARIES
433 06633781 1

1. Condensation products (Chemistry)
2. Benzene ring

S n)

۱۴۳۱

۲۰۱۱

HANDBUCH

DER

STICKSTOFFHALTIGEN

ORTHOCONDENSATIONS PRODUCTE

VON

Dr. O. KÜHLING
PRIVATDOZENT AN DER KGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU BERLIN.

BERLIN, 1893
ROBERT OPPENHEIM (GUSTAV SCHMIDT)

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
329665B
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1943 L

Vorwort.

Das vorliegende Buch behandelt die wissenschaftlich und technisch interessante Gruppe der stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte. Es soll gleichzeitig dem Zweck dienen, ein bisher nur in seinen einzelnen Theilen sporadisch bearbeitetes Gebiet im systematischen Zusammenhang vorzuführen, andrerseits soll es dem forschenden Chemiker als Hülfs- und Handbuch die mühsame und zeitraubende Vorarbeit zu seiner experimentierenden Thätigkeit erleichtern.

Das Buch bringt in seinem ersten Theil eine Uebersicht über die allgemeinen Gesichtspunkte, welche für die Constitution, die Darstellungsweise und das Verhalten der ganzen Gruppe im Gegensatz zu anderen Classen chemischer Individuen maassgebend sind, im zweiten ist jedes einzelne Gebiet gesondert und ausführlich behandelt. Jedem einzelnen Capitel dieses Theiles ist eine Tabelle angefügt, welche alle derzeit bekannten Verbindungen der besprochenen Classe, von sämmtlichen Litteraturangaben begleitet, aufzählt.

Diese tabellarische Uebersicht, bei deren Anfertigung mir Beilsteins Handbuch vorzügliche Dienste geleistet hat, ist im Allgemeinen unter Wahrung des von Beilstein befolgten Princips ausgeführt, nur analysirte Verbindungen aufzunehmen; doch sind technisch wichtige Producte stets dann angeführt worden, wenn die meist recht spärlichen Angaben der Patentlitteratur mit einiger Sicherheit ihre Constitution zu bestimmen gestatteten.

Der Verfasser glaubt im Interesse aller Fachgenossen zu handeln, wenn er schliesslich die Bitte ausspricht, ihn auf Fehler und Mängel des Textes und der Tabellen aufmerksam zu machen, um eine etwaige zweite Auflage des Buches möglichst fehlerfrei zu gestalten.

Berlin, 1. November 1893.

Der Verfasser.

Eingeg. - 19 September 1895

Abkürzungen.

Ann. = Liebig's Annalen
Ann. Spl. = Supplementband zu Liebig's Annalen.
Ann. chim. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Arch. d. Pharm. = Archiv der Pharmacie.
Atti d. Acc. d. Linc. = Atti d. Accademia dei Lincei.
Bayr. Akad. = Bayrische Akademieberichte
Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. Ref. = Referate zu den Ber. d. deutsch. chem. Ges.
Berz. Jahresb. = Berzelius' Jahresberichte.
Bull. = Bulletin de la société chimique de Paris
Chem News = Chemical News.
Chem. Soc. = Journal of the chemical society
Compt. rend. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences.
D. R. P. = Deutsches Reichs Patent
Gazz. chim. = Gazetta chimica italiana.
In. Diss. = Inaugural-Dissertation.
J. = Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie.
J. pr. = Journal für practische Chemie.
J. pr. (2) = Journal für practische Chemie, Neue Folge.
J. russ. chem. G. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.
M. = Monatshefte für Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. ph. Chem. = Zeitschrift für physiologische Chemie.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1
Constitution der Orthocondensationsproducte 3
Eintheilung der Verbindungen 5
Substitution, Hydrirung. Bindung 12
Tautomerie 13
Schwefelhaltige Ringe 15
Regeln für die Bezeichnung der substituirbaren Gruppen 15
Allgemeines über die Synthesen der stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte 19
Condensationen unter ausschliesslicher Reaction der Seitenketten . . 19
Condensationen unter Abspaltung von H-Atomen des Benzolkerns . . 41
Condensationen unter Abspaltung von Substituenten des Benzolkerns . 52
Umwandlung 5-gliedriger Condensationsringe in 6-gliedrige und 6-gliedriger in 5-gliedrige 55
Allgemeines über die Eigenschaften der stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte 56
Physikalische Eigenschaften 56
Chemischer Charakter 57
Einfluss der Substituenten auf die chemischen Eigenschaften 60
Eigenschaften der Hydroproducte 61
Zersetzungsreactionen 63
Umsetzungsreactionen 66
Technische Verwendung 67
Spezieller Theil 75
Verbindungen mit 4-gliedrigem Condensationsring 75
Tabelle 79
Verbindungen mit 5-gliedrigem Condensationsring 82
Verbindungen, deren Condensationsring 4C- und ein N-atom enthält: . 82
Indole 82
Tabelle 99
Carbazole 127
Tabelle 129
Isoindole 134
Säureimide 136
Tabelle 139
Verbindungen, deren Condensationsring aus 1N-, 3C- und einem O- oder S-Atom besteht 151
Benzoxazole und Benzthiazole 151
Tabelle 160
Anthroxanverbindungen 171
Indoxazene 172
Sulfinide 174
Tabelle 175
Verbindungen, deren Condensationsring 2N-Atome enthält 177
Imidazole 177
Tabelle 190

Seite
Indazole und Isindazole 210
Tabelle 218
Sauerstoffhaltige Verbindungen 222
Diazosulfide 227
Piazthiole und Piaselenole 228
Verbindungen, deren Condensationsring 3N-Atome enthält 230
Azimide und Pseudoazimide 230
Tabelle 237
Verbindungen mit 6-gliederigem Condensationsring 248
Verbindungen, deren Condensationsring 5C-Atome und ein N-Atom enthält 248
Chinoline 248
Chinolinbasen 256
Tabelle 263
Halogensubstituirte Chinolinbasen 275
Nitro- und Halogennitrochinoline 279
Amidochinoline 281
Chinolinsulfosäuren 283
Tabelle 285
Oxychinoline 300
Halogenderivate derselben 304
Nitrosoderivate derselben 307
Nitroderivate derselben 308
Amidoderivate derselben 308
Chinolinchinone 309
Thiochinoline 309
Tabelle 312
Aldehyde und Ketone 330
Chinolincarbonsäuren 333
Oxychinolincarbonsäuren 338
Tabelle 340
Halogenalkylate, Ammoniumbasen, Alkylidenchinoline und Chinolone 351
Tabelle 356
Hydrirte Chinoline 367
Tabelle 379
Dichinolyle 396
Tabelle 400
Naphtochinoline, Phenanthridine und Chrysidine 404
Antrachinoline, Pyrenolin 409
Tabelle 411
Julole 421
Phenanthroline 424
Tabelle 426
Acridine 431
Tabelle 436
Isochinoline 443
Tabelle 457
Verbindungen, deren Condensationsring 1N- und 1O- oder S-Atom enthält 473
Benzoxazine, Cumazonsäuren und Oximanhydride 473
Tabelle 477
Oxazine 481
Tabelle 488
Thiazine 493
Tabelle 500
Methylenroth 506
Verbindungen, deren Condensationsring 2N- und 4C-Atome enthält . . 507
Orthobenzdiazine 507
Tabelle (Cinnoline) 512
Tabelle (Phtalazine) 513

Seite
Phenazone 516
Chinazoline 518
Tabelle 527
Verbindung $C_6H_4<^{CO-NH}_{N=S.OC_6H_5}$ 536
Chinoxaline 536
Tabelle 544
Azine 553
Tabelle 563
Azoniumbasen und Safranine 575
Tabelle 582
Fluorindine 587
Induline 589
Tabelle 603
Verbindungen, deren Condensationsring 2 N-Atome und O- oder S- enthält 610
Verbindungen der Form $R''<^{CO-O}_{N=N}$ 610
Verbindungen der Form $R''<^{N-O}_{N-O}$ 611
Anhydride von o-Diazosulfosäuren 611
Verbindungen, deren Condensationsring aus 3 N- und 3 C-Atomen besteht 612
Phentriazine 612
Tabelle 617
Verbindungen, deren Condensationsring 4 N-Atome enthält 621
Phentetrazine 622
Isophentetrazine 622
Verbindungen, deren Condensationsring aus mehr als sechs Gliedern besteht 624

Einleitung.

In dem Benzol, Toluol und ähnlichen Körpern lernte man gegen die Mitte unseres Jahrhunderts eine Reihe von chemischen Verbindungen kennen, die durch ihren relativ hohen Kohlenstoffgehalt, ihre grosse Reactionsfähigkeit und das ausgesprochene Bestreben, gewisse charakteristische Eigenthümlichkeiten selbst den energischsten Agentien gegenüber zu bewahren, das regste Interesse der Chemiker auf sich lenkten.

Die Körper standen in nahen verwandtschaftlichen Beziehungen zu einigen aromatisch riechenden und schmeckenden Naturproducten und wurden desshalb als aromatische Verbindungen bezeichnet.

Die Constitution dieser interessanten Reihe chemischer Individuen blieb lange unaufgeklärt und erst im Jahre 1865 stellte Kekulé eine Theorie auf, welche in kühnster, aber überzeugendster Weise den so eigenartigen chemischen Charakter der Verbindungen erklärte.

Die Theorie ist allgemein bekannt; der Kekulé'sche Benzolring gehört jetzt zu denjenigen Begriffen, welche den Elementen der chemischen Wissenschaft angereiht worden sind. Sie wurde aber zugleich der Anstoss zu einer rastlos eifrigen Bearbeitung des neu beleuchteten Gebiets und diese Arbeiten haben in kurzer Zeit nicht nur den Nachweis geliefert, dass aromatische Verbindungen den meisten der natürlich vorkommenden Farbstoffe und Pflanzenalkaloïde zu Grunde liegen, sondern sie haben auch dazu geführt, dem wissenschaftlichen und technischen Leben reiches Material zuzuführen. Auf der einen Seite vermochte die rein wissenschaftliche Forschung mit Hülfe der von Jahr zu Jahr sich mehrenden Forschungsresultate ihr System und ihre dem System entnommenen Theorien zu erweitern, auf der andern Seite führten die Laboratoriumsversuche der Technik, speciell dem der Fabrikation künstlicher Farbstoffe gewidmeten Theile derselben, ein fast unübersehbar reichliches Material zu, mit dessen Hülfe die chemische Grossindustrie und besonders die unseres deutschen Vaterlandes einen Aufschwung erfuhr, wie er in ähnlicher Grossartigkeit wohl niemals beobachtet worden war.

Zunächst wusste man über die Zusammensetzung dieser fast ausschliesslich empirisch gewonnenen Producte wenig mehr, als dass sie eben der aromatischen Reihe angehörten. Nachdem aber die unverhältnissmässig grosse Reactionsfähigkeit der Orthoderivate des Benzolkerns das Interesse der wissenschaftlich arbeitenden Chemiker auf sich gelenkt hatte und speciell die zahlreichen Condensationsreactionen aromatischer Orthoamidokörper zu Verbindungen geführt hatten, die man auch durch Abbau aus jenen technischen Producten erhalten hatte, brach sich bald die Ueberzeugung Bahn, dass

diese stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte der aromatischen Verbindungen in nahen genetischen Beziehungen zu der Mehrzahl der als Farbstoffe oder Heilmittel in den Handel kommenden Producte stehen.

In langer und zum Theil recht mühseliger Arbeit ist es in vielen Fällen gelungen, diese Beziehungen ganz oder theilweise aufzuklären und eine ganze Reihe der ursprünglich empirisch gewonnenen Producte auf synthetischem Wege darzustellen.

Wie viele neue Erfahrungen die Wissenschaft bei diesem unablässigen Streben gesammelt, wie viel neue Erfolge der Technik zugeführt worden sind, das auseinander zu setzen würde hier zu weit führen. Das aber kann wohl mit Bestimmtheit behauptet werden, dass auch die noch unerforschten Theile dieses weiten Gebiets die reichsten Erfolge für die Wissenschaft und die Technik versprechen.

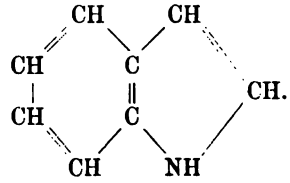
Gerade deshalb musste es aber angebracht erscheinen, das so ausserordentlich angewachsene, weit zerstreute Material, wie es in den folgenden Abschnitten geschehen soll, zu sammeln und übersichtlich zusammenzustellen.

Constitution der Orthocondensationsproducte.

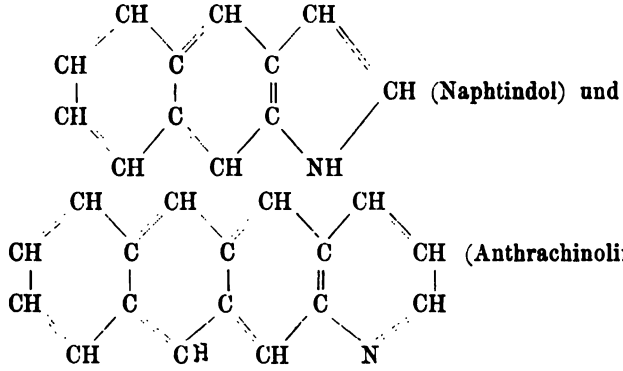
Die Verbindungen, deren Besprechung das vorliegende Buch ausfüllt, setzen sich im einfachsten Fall aus zwei geschlossenen Ringen zusammen.

Der eine derselben ist ein in bekannter Weise aus abwechselnd doppelt- und einfach gebundenen Kohlenstoffatomen zusammengesetzter Benzolkern und wird im folgenden auch als Kohlenstoffkern bezeichnet, der andere ist stickstoffhaltig, wird als Condensationsring bezeichnet und enthält ausser dem Stickstoff- entweder nur noch Kohlenstoffatome oder neben denselben Sauerstoff oder Schwefel als ringbildende Glieder. Zwei seiner Kohlenstoffatome gehören zugleich dem Benzolkern an, in welchem sie zwei Orthostellungen einnehmen.

Beispielsweise entspricht eins der wichtigsten Orthocondensationsproducte, das Indol dem Schema:



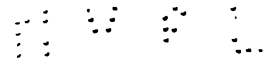
An Stelle des Benzolkerns können Naphtalin, Anthracen- oder ähnliche Reste treten; es entstehen dann drei-, vier- etc. kernige Systeme mit einem Condensationsring, z. B.:

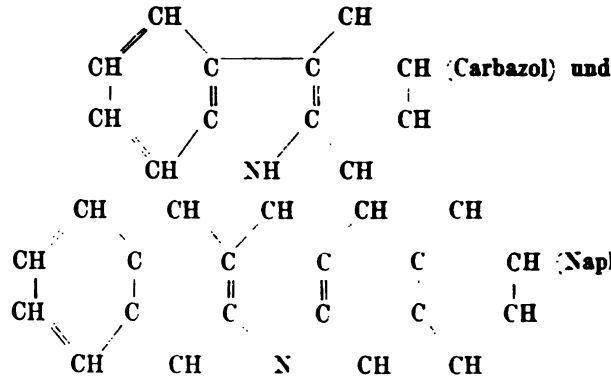


(Naphtindol) und

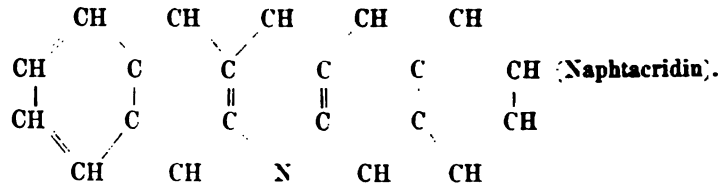
(Anthrachinolin).

Anderseits können auch zwei weitere Kohlenstoffatome des Condensationsringes gleichzeitig Bestandtheile von Kohlenstoffkernen bilden; es entstehen dann ebenfalls mehrkernige Systeme mit einem Condensationsring, z. B.:



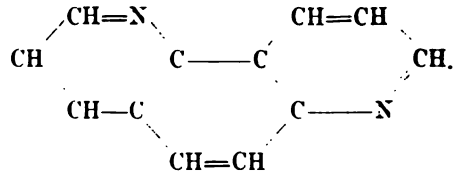


(Carbazol) und

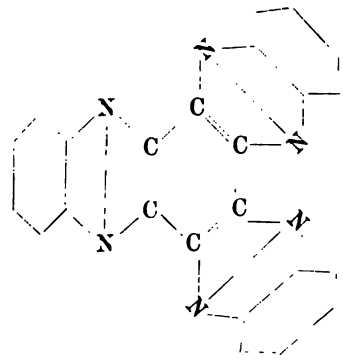


(Naphtacridin).

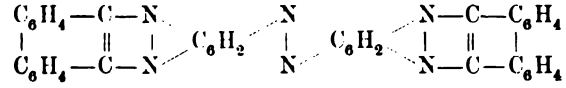
Producte mit mehreren Condensationsringen entstehen, wenn mehr als zwei Kohlenstoffatome desselben aromatischen Kerns gleichzeitig Bestandtheile stickstoffhaltiger Ringe sind. Den in dieser Weise gebildeten mehrkernigen Systemen entspricht z. B. das Phenanthrolin



Diese seitlichen Condensationsringe können ihrerseits wieder in gleicher Weise mit Kohlenstoffkernen in Verbindung stehen, wie im Benzotriphenazin.



Man ist so unter besonders günstigen Verhältnissen bis zu einer Verbindung gelangt, welche aus elf geschlossenen Kernen besteht, von denen drei stickstoffhaltig sind; der der Azinreihe angehörende Körper besitzt die Formel:



Die Bindung der einzelnen Glieder der Condensationsringe wird durch je eine oder zwei Valenzen der componirenden Atome vermittelt. Condensationsproducte, welche dreifache Bindungen enthalten, sind nicht bekannt.

In den folgenden Besprechungen ist die Anordnung der Condensationsproducte ohne Rücksicht auf die Anzahl der componirenden Kerne getroffen worden. Maassgebend für die Eintheilung der Verbindungen war die Anzahl derjenigen Glieder, welche die Condensationsringe zusammensetzen. Es soll hier gleich bemerkt werden, dass Verbindungen mit dreigliedrigem Condensationsring nicht bekannt sind und dass man Körper, deren Condensationsring aus vier oder mehr als sechs Gliedern besteht, nur in geringer Anzahl erhalten hat. Dagegen sind Verbindungen, deren stickstoffhaltiger Condensationskern aus 5 und 6 Gliedern besteht, in grosser Anzahl und in mannigfaltigster Atomgruppirung erhalten worden.

Die Verbindungen sind in folgender Weise eingetheilt worden:

I. Verbindungen mit viergliedrigem Condensationsring.

Von der geringen Anzahl der zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen besitzen die meisten einen aus drei Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom gebildeten Condensationsring; der Condensationsring einer anderen kleinen Gruppe wird von zwei Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom, bei den übrigen viergliedrigen[1]) Condensationsproducten von zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen gebildet.

II. Verbindungen mit fünfgliedrigem Condensationsring.

a) Verbindungen, deren Condensationsring aus vier Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom besteht.

α) Indole. Verbindungen der allgemeinen Form $R''<\begin{matrix}CR\\NH\end{matrix}>CR$ oder $R''<\begin{matrix}CR\\NH\end{matrix}>CR$. Stammform dieser Gruppe ist das Indol

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>CH.$$

β) Carbazole. Verbindungen der allgemeinen Form $R''\underset{NH}{\overline{\qquad\qquad}}R''$.

Stammform ist das Carbazol $C_6H_4\underset{NH}{\overline{\qquad\qquad}}C_6H_4$.

γ) Isoindole. Verbindungen, welche sich vom Isoindolkern $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}>NH$ ableiten.

δ) Imide zweibasischer Säuren. Verbindungen der allgemeinen Form $R''<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$. Einfachstes Glied ist Phtalimid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$.

---

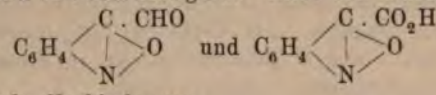
[1]) Diese abgekürzte Bezeichnung bezieht sich im Folgenden stets auf den Condensationsring.

b) **Verbindungen, deren Condensationsring aus drei Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom besteht.**

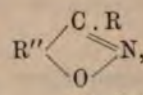
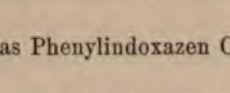
α) Oxazole. Verbindungen der allgemeinen Form $R''<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>CR.$ Stammsubstanz ist Benzoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>CH.$

β) Thiazole. Analog constituirte Schwefelverbindungen der Form $R''<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.R.$ Einfachstes Glied ist Benzthiazol $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>CH.$

γ) Anthroxanverbindungen. Zwei den Formeln



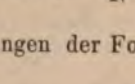
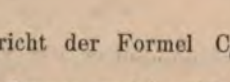
entsprechende Verbindungen.

δ) Indoxazene. Verbindungen der Form  , von denen nur ein Repräsentant, das Phenylindoxazen  bekannt ist.

ε) Sulfinide. Verbindungen der Form $R''<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$, Anhydride von Sulfaminsäuren. Stammsubstanz ist das technisch wichtige Saccharin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH.$

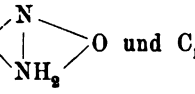
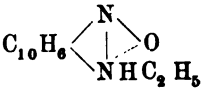
c) **Verbindungen, deren Condensationsring zwei Stickstoffatome enthält.**

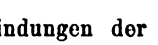
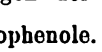
α) Imidazole. Verbindungen der Form $R''<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.R.$ Einfachstes Glied ist Benzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>CH.$

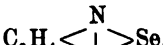
β) Indazole. Verbindungen der Form  . Die Stammsubstanz Indazol entspricht der Formel  .

γ) Isindazole. Verbindungen, welche sich von der Form $R''<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>N$ ableiten. Sie sind nur in Derivaten der Form $R''<\begin{matrix}CH\\NR\end{matrix}>N$ und $R''<\begin{matrix}CR\\NR\end{matrix}>N$ bekannt.

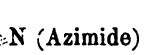
δ) Sauerstoffhaltige Verbindungen der Formen $R''<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>O$, $R''<\begin{matrix}N\\|\\O\end{matrix}>N$ und $R''<\begin{matrix}N\\|\\NH_2\end{matrix}>O$. Die Verbindungen der ersten Gruppe sind Anhydride von Dioximen einiger Orthodiketone, ihnen entspricht z. B. die Verbindung $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>O$; die zweite

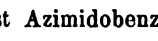
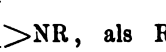
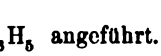
Gruppe umfasst die Anhydride einiger negativ substituirter o-Diazophenole; zur dritten Gruppe gehören einige Orthoderivate des Naphtalins, welche den Formeln  und  entsprechen.

ε) Diazosulfide. Verbindungen der Form  , Anhydride der nicht isolirbaren o-Diazothiophenole. Stammsubstanz ist o-Phenylendiazosulfid  .

ζ) Piazthiole und Piaselenole. Verbindungen der Form und . Stammformen sind Piazthiol  und Piaselenol .

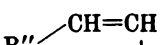
d) Verbindungen, deren Condensationsring drei Stickstoffatome enthält.

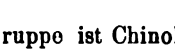
Azimide und Pseudoazimide. Verbindungen, welche sich von den Formen  (Azimide) und (Pseudoazimide) ableiten.

Stammform der Azimide ist Azimidobenzol  . Von Pseudoazimiden sind nur solche Verbindungen bekannt, in welchen die Imidgruppe des Condensationskerns durch Kohlenwasserstoffreste oder Derivate derselben substituirt ist; die allgemeine Formel dieser Körper ist  , als Repräsentant sei das Phenyl-ps. azimidobenzol  angeführt.

III. Verbindungen mit sechsgliedrigem Condensationsring.

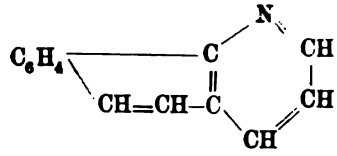
a) Verbindungen, deren Condensationsring aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom besteht.

α) Chinoline. Verbindungen der allgemeinen Form  .

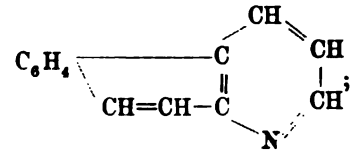
Stammform dieser grossen Gruppe ist Chinolin  .

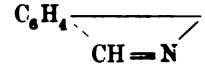
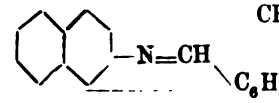
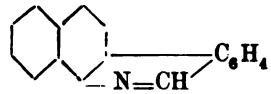
β) Naphtochinoline, Phenanthridine und Chrysidine. Verbindungen, welche sich vom Phenanthren bezw. Chrysen durch Ersatz einer CH-Gruppe durch Stickstoff ableiten. In den Naphtochinolinen findet dieser Austausch in einem der seitlichen, beim

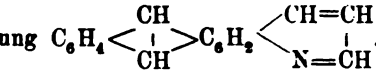
Phenanthridin und den Chrysidinen in dem mittleren Kern statt. Die Stammformen der Naphtochinoline sind:



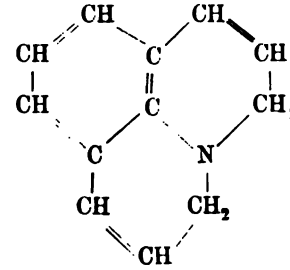
und



Phenanthridin entspricht der Formel  ; die Chrysidine den Formeln  und  .

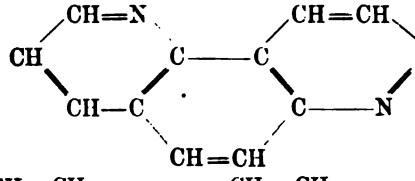
γ) Anthrachinoline. Chinoline, in welchen der Benzolkern durch den Rest des Anthracens ersetzt ist. Die Stammsubstanz besitzt die Zusammensetzung  .

δ) Julole. Verbindungen, welche sich von der hypothetischen Stammform

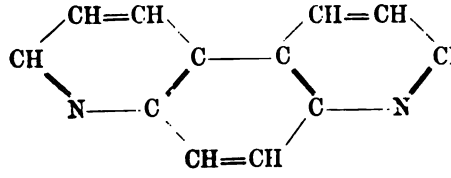


ableiten, welche aus einem Benzolkern und zwei Condensationsringen besteht. Das Stickstoffatom gehört den beiden letzteren gemeinschaftlich an.

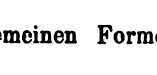
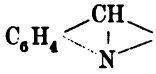
ε) Phenanthroline. Verbindungen, welche sich vom Phenanthren durch Ersatz je einer CH-Gruppe der Seitenkerne durch ein Stickstoffatom ableiten. Die Stammsubstanzen treten in zwei isomeren Formen auf, welche den Formeln

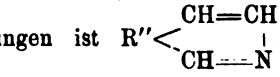
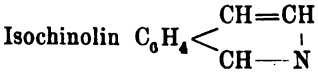


(Phenanthrolin) und

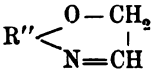
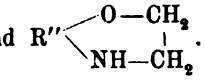


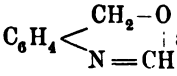
(Pseudophenanthrolin) entsprechen.

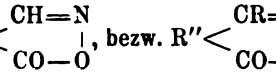
ζ) Acridine. Chinolinkörper, in welchen zwei weitere Kohlenstoffatome des Condensationsringes einem zweiten aromatischen Kern angehören. Die symmetrisch orientirten Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel  ; Stammsubstanz ist das Acridin  .

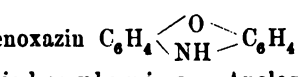
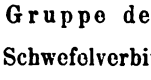
η) Isochinoline. Isomere der Chinolinverbindungen, in welchen das Stickstoffatom des Condensationsringes von dem aromatischen Kern durch eine kohlenstoffhaltige Gruppe getrennt ist. Allgemeine Formel der Verbindungen ist  , Stammsubstanz ist Isochinolin  .

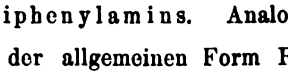
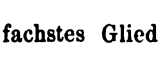
b) Verbindungen, deren Condensationsring aus vier Kohlenstoffatomen, einem Stickstoff- und einem Sauerstoff oder Schwefelatom besteht.

α) Benzoxazine. Verbindungen der allgemeinen Form  und  .

β) Cumazonsäureverbindungen. Körper, welche sich von der hypothetischen Stammform  ableiten.

γ) Oximanhydride. Condensationsproducte der Oximide von Orthoaldehydo- und Orthoketonsäuren. Die Verbindungen entsprechen den allgemeinen Formeln  , bezw. .

δ) Oxazine. Verbindungen der allgemeinen Form  Stammsubstanz ist Phenoxazin  .

ε) Gruppe des Thiodiphenylamins. Analog zusammengesetzte Schwefelverbindungen der allgemeinen Form  . Einfachstes Glied ist Thiodiphenylamin  .

c) Verbindungen, deren Condensationsring vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatome enthält.

α) Orthobenzdiazine. Die beiden Stickstoffatome des Condensationsringes stehen in Orthostellung zu einander. Die Verbindungen

treten in zwei isomeren Reihen auf, welche sich vom Cinnolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ N=N\end{matrix}$ und vom Phtalazin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\ |\\ CH=N\end{matrix}$ ableiten.

β) Phenazone. Cinnolinverbindungen, in welchen sämmtliche Kohlenstoffatome des Condensationsringes zugleich seitlichen aromatischen Kernen angehören. Die Verbindungen leiten sich von der Stammform Pheanzon $C_6H_4\overline{\underset{N=N}{\diagdown\!\!\!\diagup}}C_6H_4$ ab.

γ) Chinazoline. Verbindungen, in welchen die beiden Stickstoffatome des Condensationsrings in Metastellung zu einander stehen. Stammform der durch die allgemeine Formel $R''<\begin{matrix}CH=N\\ |\\ N=CH\end{matrix}$ ausgedrückten Verbindungen ist das nicht isolirte Chinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\ |\\ N=CH.\end{matrix}$

δ) Chinoxaline. Die beiden Stickstoffatome des Condensationsringes stehen in Parastellung. Die allgemeine Formel der Verbindungen entspricht dem Schema $R''<\begin{matrix}N=CH\\ |\\ N=CH\end{matrix}$, Stammform ist Chinoxalin $C_6H_4<\begin{matrix}N=CH\\ |\\ N=CH.\end{matrix}$

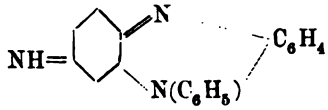
ε) Azine. Chinoxalinverbindungen, deren Condensationsring beiderseits in aromatische Kerne eingreift. Die Körper entsprechen der allgemeinen Formel $R''<\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}>R''$ und leiten sich von der Stammform Phenazin $C_6H_4<\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}>C_6H_4$ ab.

ζ) Azoniumbasen und Safranine. Die Azoniumbasen sind Analoga der Chinoxaline und Azine, in welchen eines der beiden Stickstoffatome fünfwerthig erscheint; die vierte und fünfte Valenz desselben sind durch einen Kohlenwasserstoffrest und eine Hydroxylgruppe (welche in den Salzen durch einen Säurerest vertreten wird) abgesättigt. Allgemeine Formeln der Verbindungen sind $R''<\begin{matrix}N=C.R\\ |\\ N=CR\\ R\diagup\quad\diagdown OH\end{matrix}$ und $R''<\begin{matrix}N\\ |\\ N\\ R\diagdown\quad\diagup OH\end{matrix}>R''$. Die Safranine sind Amidoderivate dieser Verbindungen.

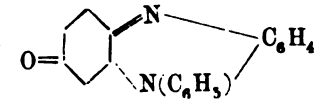
η) Fluorindine. Chinonimidartige Azine, welche zwei Condensationsringe und drei aromatische Reste enthalten. Stammform ist das Homofluorindin $C_6H_4<\begin{matrix}NH\diagdown\\ N\end{matrix}C_6H_2\begin{matrix}\diagup N\\ NH\end{matrix}>C_6H_4$.

δ) Induline. Chinonimidartige Azine, deren Condensationsring ein Stickstoffatom und eine durch Kohlenwasserstoffreste substituirte Imidgruppe enthält; einer der seitlichen Kerne ist in Parastellung zum

Stickstoffatom des Condensationsringes durch die Gruppe =NH bezw. =NR substituirt, an deren Stelle in den analog constituirten Indonen ein (Chinon-)-Sauerstoffatom tritt. Als Repräsentanten dieser Gruppe seien die Verbindungen



und



erwähnt.

d) Verbindungen, deren Condensationsring zwei Stickstoffatome und Sauerstoff oder Schwefel enthält.

α) Verbindungen der Form $R''<\begin{matrix}CO-O\\ |\\ N=N\end{matrix}$. Anhydride einiger Ortho-diazocarbonsäuren.

β) Verbindungen der Form $R''<\begin{matrix}N-O\\ |\quad |\\ N-O\end{matrix}$. Einziger Vertreter dieser Gruppe ist die Verbindung $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-O\\ |\quad |\\ N-O\end{matrix}$.

γ) Anhydride von o-Diazosulfosäuren. Die in freiem Zustande nicht existenzfähigen Säuren gehen spontan in Verbindungen der allgemeinen Form $R''<\begin{matrix}SO_2-O\\ |\\ N=N\end{matrix}$ über.

e) Verbindungen, deren Condensationsring von drei Kohlenstoff- und drei Stickstoffatomen gebildet wird.

Phentriazine. Verbindungen, welche sich vom *α*-Phentriazin $C_6H_4<\begin{matrix}N=CH\\ N=N\end{matrix}$ und vom *β*-Phentriazin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\ |\\ N=N\end{matrix}$ ableiten.

f) Verbindungen, deren Condensationsring vier Stickstoffatome enthält.

α) Phentetrazine. Der einzige bekannte Vertreter dieser Klasse entspricht der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}NH-N\\ \|\\ N(CH_3)-N\end{matrix}$.

β) Isophentetrazine. Reductionsproducte der Diazoverbindungen von o-Amidoazokörpern. Zu ihnen gehört z. B. die Verbindung $C_7H_6<\begin{matrix}N-NH\\ N-N.C_7H_7\end{matrix}$.

IV. Verbindungen, deren Condensationsring aus mehr als sechs Gliedern besteht.

Homologe dieser Verbindungen bilden sich, wenn die Methenylgruppen der aromatischen oder Condensationsringe oder die Imidgruppen der Stickstoffkerne durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden.

Substitutionsproducte werden durch Eintritt von Halogenen, Nitroso-, Nitro-, Amido-, Sulfo-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen ev. von Derivaten derselben an Stelle der Wasserstoffatome der Methenyle erhalten. Die Imidgruppen der Condensationsringe können in vielen Fällen durch die Nitrosogruppe und durch Säurereste substituirt werden. Tertiäre Stickstoffatome und alkyl-substituirte Imidgruppen verleihen den Verbindungen, falls ihre Basicität nicht zu sehr abgeschwächt ist, die Fähigkeit, mit Halogenalkylen und ähnlichen Verbindungen Additionsproducte zu bilden.

Die meisten der angeführten stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte können durch Wasserstoffaufnahme in Hydroderivate übergeführt werden. Die Addition der Wasserstoffatome erfolgt zunächst am Condensationsring, erst nach vollständiger Hydrirung des letzteren werden zuweilen die aromatischen Kerne hydrirt.

Derartige Hydroproducte sind auch durch directe Condensation erhalten worden; in den so entstehenden Verbindungen sind, mit einer Ausnahme, die addirten Wasserstoffatome stets an den Condensationsring gebunden.

Die Hydrirung erfolgt unter Lösung der Doppelbindungen. Beispielsweise entspricht dem α-Methylindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ N(CH_3)\end{matrix}>CH$ das Dihydroproduct $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ N(CH_3)\end{matrix}>CH_2$, dem Chinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH\\ N{=}CH\end{matrix}$, das Tetrahydrochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-CH_2\end{matrix}$.

In der Reihe der Verbindungen mit fünfgliedrigem Condensationsring sind ausschliesslich Dihydroproducte, in der mit sechsgliedrigem Condensationsring vorzugsweise Tetrahydroverbindungen erhalten worden.

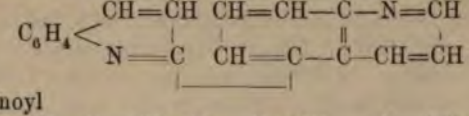
Bei der Mehrzahl der Gruppen dieser sechsgliedrigen Verbindungen sind die Dihydroproducte so wenig beständig, dass sie bereits im Entstehen unter Wasserstoffabspaltung spontan in normale Verbindungen übergehen. Die Beständigkeit dieser Körper wird augenscheinlich durch mehrere aliphatische Substituenten des Condensationskerns erhöht, scheint aber von der Alkylirung der Imidgruppe des Hydroproducts abhängig zu sein.

In einigen Gruppen sind Verbindungen bekannt, welche durch Zusammentritt zweier gleich oder ähnlich zusammengesetzter Molecüle der Orthocondensationsproducte gebildet werden. Unter den Verbindungen mit fünfgliedrigem Condensationskern hommen hier die Körper der Indigogruppe, unter den sechsgliedrigen die Gruppe der Dichinoyle in Betracht.

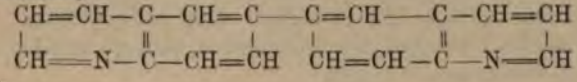
Die Verbindung der Molecüle wird in der Indigogruppe stets von Kohlenstoffatomen des Condensationsrings vermittelt, bei den Dichinoylen findet die Bindung entweder zwischen Kohlenstoffatomen der beiden Condensationskerne oder der beiden aromatischen Kerne oder endlich zwischen Kohlenstoffatomen eines aromatischen und eines Condensationskerns der componirenden Molecüle statt. Der Rest des einen Molecüls sättigt stets eine oder zwei Valenzen des andern, so dass der ganze Bildungsprozess als Substitution (nicht Polymerisation) aufzufassen ist.

So sind in Indigoblau die beiden Valenzen des Indogenrestes $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=$ durch einen zweiten gleichartigen, im Indirubin durch den isomeren Rest des Pseudosatins $C_6H_4<\begin{matrix}C=\\NH\end{matrix}>CO$ abgesättigt; die Verbindungen entsprechen demnach den Formeln $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$ und $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\C_6H_4\end{matrix}>NH$.

Eine analoge Constitution besitzt unter den sechsgliedrigen Verbindungen das (β-β)-Dichinoyl $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\ CH=CH\\|\quad\quad|\\N=C-C=N\end{matrix}>C_6H_4$, in welchem die Bindung der componirenden Molecüle ausschliesslich von den Condensationsringen vermittelt wird; die beiden anderen, vorher angedeuteten Bindungsarten werden z. B. von den isomeren Verbindungen (β-α)-Dichinoyl



und (p-p)-Dichinoyl



repräsentirt.

Unter den Hydroxylderivaten des Condensationsrings sind diejenigen besonders bemerkenswerth, in welchen die Hydroxylgruppe als Substituent eines einem tertiären Stickstoffatom des Ringes benachbarten und mit ihm in doppelter Bindung stehenden Kohlenwasserstoffrestes auftritt.

In der entstehenden Atomgruppirung —N=C.OH— besizt das Wasserstoffatom eine auffallende Beweglichkeit, welche die Gruppe befähigt, aus der angeführten ungesättigten Form in die gesättigte —NH – CO— überzugehen.

Die derartig hydroxylirten Orthocondensationsproducte gehen durch diese Atomverschiebung in Ketodihydroproducte über. Beide Formen, z. B. $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\|\\N=C.OH\end{matrix}$ und $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\|\\NH-CO\end{matrix}$, sind aber nicht, wie zu erwarten wäre, isomer, sondern identisch. Isomerie tritt erst in den durch Substitution des beweglichen H-Atoms entstehenden Derivaten und zwar vorzugsweise in den durch Alkylirung gebildeten Aethern der nach Laar's Vorschlag als tautomer bezeichneten Verbindungen hervor.

Ein tautomerer Körper bildet demnach zwei isomere Reihen von Aethern, je nachdem der eintretende Alkylrest als Substituent in die Hydroxylgruppe der ersten Formation oder in die Imidgruppe der zweiten eintritt. Beispielsweise leiten sich von dem oben bezeichneten Carbostyril die sogenannten Lactimäther, wie $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ N=C.OC_2H_5\end{matrix}$ und die der Ketoform entsprechenden sogenannten Lactamäther, z. B. $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N(C_2H_5)\end{matrix}>CO$ ab. — Derartige Tautomerieerscheinungen sind in der Gruppe der stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte nachgewiesen für: Oxindol, Indoxyl und Isatin, für die Hydroxylderivate der Oxazole, Imidazole und Chinoline und die Monohydroxylderivate der Chinazoline; wahrscheinlich besitzen auch die Hydroxylderivate der Thiazole, das Phtalazon und die monohydroxylirten Chinoxaline den Charakter tautomerer Verbindungen. Bei den Dioxychinoxalinen und den Diketotetrahydrochinazolinen sind Tautomerieerscheinungen bisher nicht nachgewiesen worden, ebenso scheint das Ketotetrahydrochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\\ NH-CO\end{matrix}$, Hydrocarbostyril, nicht im Sinne der tautomeren Hydroxylform reagiren zu können.

Mit geringerer Deutlichkeit treten derartige Tautomeriererscheinungen auch bei den Sulfhydraten und bei den durch Eintritt einer Amidogruppe oder des Restes eines primären Amins in die dem tertiären Stickstoff benachbarten Gruppen entstehenden Derivaten hervor.

Die bisherigen Beobachtungen beschränken sich fast ausschliesslich auf die Verbindungen mit fünfgliedrigem Condensationsring, unter denen sie die Derivate der Oxazole und Imidazole mit einiger Deutlichkeit zeigen. In der Reihe der sechsgliedrigen Stickstoffringe sind Tautomerien der Sulfhydrate und Amidoderivate mit Sicherheit nicht nachgewiesen.

Das chemische Verhalten der angeführten Oxazol- und Imidazolderivate entspricht den tautomeren Formeln:

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\ N\end{matrix}>C.SH \text{ und } C_6H_4<\begin{matrix}O\\ NH\end{matrix}>CS;$$

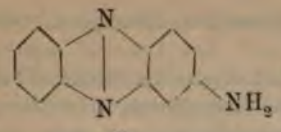
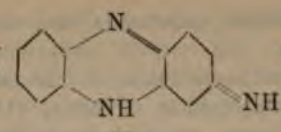
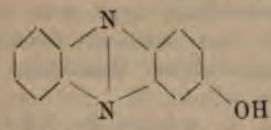
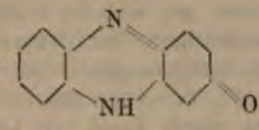
$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\ N\end{matrix}>C.NHR \text{ und } C_6H_4<\begin{matrix}O\\ NH\end{matrix}>C=NR;$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}>C.SH \text{ und } C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}>CS;$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}>C.NHR \text{ und } C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}>C=NR.$$

Eine andere Art von Tautomerie ist bei denjenigen Azinen beobachtet worden, in welchen eine zu der Angriffsstelle eines Stickstoffatoms des Condensationskerns in Parastellung stehende Methenylgruppe eines seitlichen aromatischen Kerns durch ein Amido- oder eine Hydroxylgruppe substituirt ist.

Die Tautomerie beruht wieder auf der Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms der Amido- bezw. Hydroxylgruppe und würde im einfachsten Fall den Atomgruppirungen


und

bezw.

und

entsprechen;

sie tritt bei den Amidoderivaten in der Entstehung derselben aus Oxychinonimiden einerseits, andererseits in der Umwandlung in Eurhodole zu Tage; die Tautomerie der letzteren wird noch deutlicher durch die gleichzeitige Bildung zweier isomerer Reihen von Aethern erwiesen, von denen die einen wahre Eurhodoläther, wie $C_6H_4<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>C_{10}H_5 . OCH_3$, die anderen Indone wie $C_6H_4<\begin{matrix}N\\\|\\N(CH_3)\end{matrix}>C_{10}H_5=O$ darstellen.

Unter den Verbindungen mit fünfgliedrigem Condensationskern nehmen diejenigen, welche ein Schwefel- oder Selenatom als ringbildendes Glied enthalten, eine Ausnahmestellung ein. Die Verbindungen stehen, abgesehen von ihrer geringeren Basicität, in ihrem chemischen Charakter den Verbindungen mit sechsgliedrigem Condensationsring ungleich näher als den entsprechenden fünfgliedrigen Verbindungen, welche an Stelle des Schwefels ein Sauerstoffatom oder eine Methenylgruppe enthalten.

Vorzugsweise sind es diejenigen unter den sechsgliedrigen Ringen, deren Condensationskern bei sonst gleicher Constitution an Stelle des Schwefelatoms des fünfgliedrigen die Gruppe —CH=CH— oder =CH—CH= trägt, welche mit den erwähnten Verbindungen eine zuweilen überraschende Aehnlichkeit besitzen. So sind die Piazthiole $R''<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>S$ (und die Piaselenole $R''<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>Se$) völlige Analoga der Chinoxaline $R''<\begin{matrix}N=CH\\|\\N=CH\end{matrix}$, die Diazosulfide $R''<\begin{matrix}S\\|\\N\end{matrix}>N$ sind den Cinnolinen $R''<\begin{matrix}CH=CH\\|\\N=N\end{matrix}$ sehr ähnlich und die Thiazole $R''<\begin{matrix}S\\|\\N\end{matrix}>CH$ nähern sich in ihrem chemischen Verhalten den Chinolinen $R''<\begin{matrix}CH=CH\\|\\N=CH\end{matrix}$.

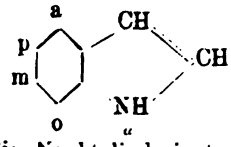
Diese Verwandtschaftsverhältnisse bieten eine völlige Analogie zu den nahen Beziehungen des Benzols zum Thiophen.

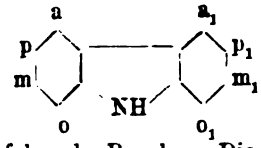
Die Bezeichnung der Substituenten ist im vorliegenden Buche einheitlich durchgeführt worden. Es ist deshalb von den mannigfachen früheren

Vorschlägen Abstand genommen und nach folgenden Principien verfahren worden.

Die substituirbaren Plätze der aromatischen Kerne der stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte erhalten, falls sie Benzolkerne darstellen, die Bezeichnung o-, m-, p-, und a-. Die Orthostellung liegt stets in unmittelbarer Nachbarschaft der Angriffsstelle des mit α- bezeichneten Gliedes des Condensationsringes. Ein zweiter seitlicher Benzolkern erhält die Bezeichnung o_1-; m_1-; p_1- und a_1-.

Beispielsweise würde Indol und Carbazol, in welchen die NH-Gruppe die Bezeichnung α- erhalten soll, in folgender Weise formulirt werden:

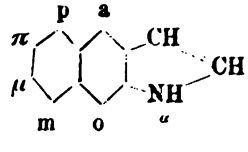




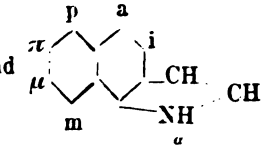
Für die Naphtalinderivate gelten folgende Regeln: Die Verwendung des Buchstaben o- und a- bleibt auf denjenigen Ring des Naphtalinkerns beschränkt, welcher dem Condensationsring benachbart ist; die a-Stellung liegt stets an dem von der o-Stellung möglichst weit entfernten Platz desselben. Die m- und p-Stellung dieses Ringes werden von dem zweiten Kern des Naphtalinrestes besetzt und verlieren deshalb für die Substitution ihre Bedeutung. Die Buchstaben werden daher zur Bezeichnung derjenigen Plätze dieses zweiten Kerns verwendet, welche dem ersten unmittelbar benachbart sind und zwar in der Weise, dass mit m- der der o-Stellung und mit p- der der a-Stellung zunächst gelegene Platz bezeichnet wird. Die beiden noch zu bestimmenden Plätze des zweiten Kerns erhalten die griechischen Buchstaben μ und π und zwar μ- der m-, π- der p-Stellung benachbart.

In den unsymmetrischen Naphtalinderivaten ist in der unmittelbaren Nachbarschaft des Angriffspunktes der α-Stellung kein substituirbarer Platz vorhanden. Die o-Stellung fällt hier aus, mit a- wird in diesem Falle der diesem Angriffspunkt gegenüberliegende Platz des Kernes bezeichnet. Die dieser a-Stelle benachbarte substituirbare Methenylgruppe desselben erhält die Bezeichnung i.

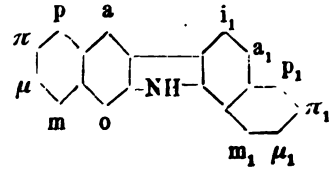
Die beiden Napthindole werden demnach in folgender Weise formulirt:



(β-Naphtindol und

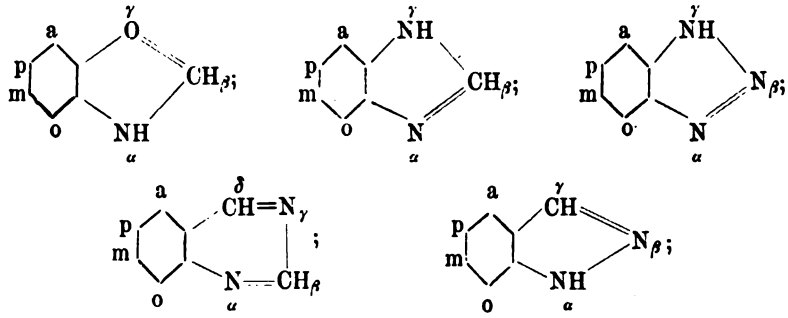


(α-Naphtindol). Ein zweiter Benzol- oder Naphtalinkern erhält wieder die gestrichelten Bezeichnungen, z. B.

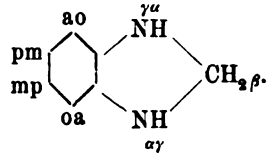


Die für die Substitution in Betracht kommenden Stellen des Condensationsringes erhalten bei den fünfgliedrigen Ringen die Bezeichnung α-, β- und γ-, bei den sechsgliedrigen α-, β-, γ- und δ-.

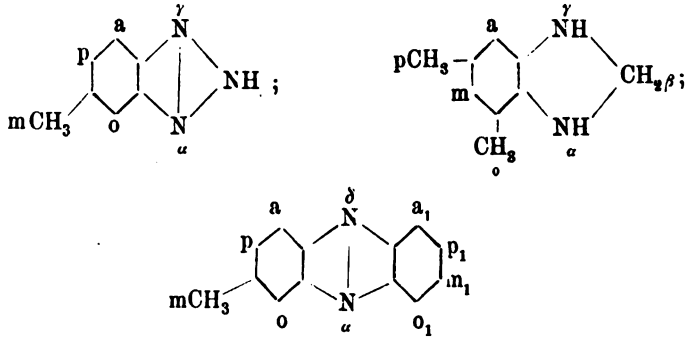
Bei den fünfgliedrigen Ringen ist stets α- und γ-, bei den sechsgliedrigen stets α- und δ- dem aromatischen Kern benachbart. Wenn von diesen Stellungen nur die eine ein Stickstoffatom enthält, so wird diese mit α- bezeichnet. Enthalten beide Stickstoff, so wird diejenige mit α- bezeichnet, deren Stickstoffatom mit keinem substituirbaren Wasserstoff verbunden ist, z. B.:



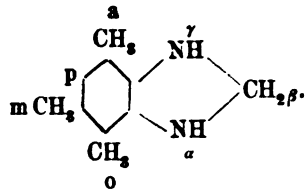
Werden beide dem nicht substituirten Benzolkern benachbarten Stellen von gleichen stickstoffhaltigen Gruppen eingenommen, so sind die Stellungen α und γ, o- und a-, m- und p- gleichwerthig im Sinne des Schemas



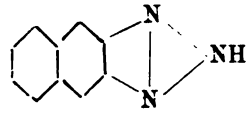
Ist dagegen der Benzolkern substituirt, so bestimmt die Stellung des Substituenten die Bezeichnung. Den Buchstaben α- erhält in diesem Falle von den vorher gleichwerthigen Stickstoffatomen dasjenige, welches diesem Substituenten am nächsten steht, z. B.



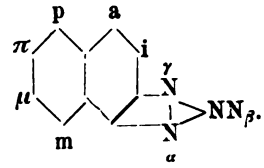
Bei drei Substituenten findet die Bezeichnung im Sinne des folgenden, ohne Weiteres verständlichen Schemas statt:



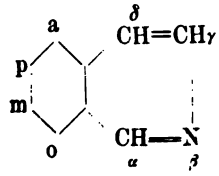
Für die symmetrischen Naphtalinderivate wie

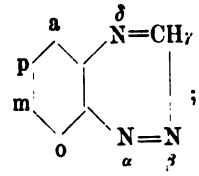


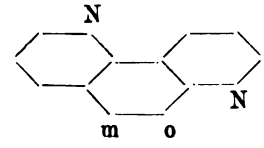
gelten dieselben Regeln, in den unsymmetrischen entscheidet die Nähe desjenigen Platzes, in welchem die beiden Benzolkerne des Naphtalinrestes zusammenstossen, über die α-Stellung, z. B.:



Im Isochinolin erhält die zwischen dem Stickstoffatom und dem Benzolkern liegende Methenylgruppe die Bezeichnung α-; im Phentriazin das dem Kohlenstoffkern benachbarte Glied der Gruppe $-N=N-$; im unsymmetrischen Phenanthrolin wird der einem Stickstoffatom nächste substituirbare Platz des Kohlenstoffkerns mit o- bezeichnet, entsprechend den Formeln:







Bezüglich der Nomenclatur der Verbindungen schliesst sich das vorliegende Buch den gebräuchlichen Bezeichnungen an. Von Versuchen, eine rationellere, den Bedürfnissen der Systematik mehr Rechnung tragende Bezeichnungsweise aufzustellen, ist mit Rücksicht auf die Arbeiten des Genfer Nomenclatur-Congresses Abstand genommen worden.

Allgemeines über die Synthesen der stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte.

Die ausserordentlich mannigfaltigen Synthesen der stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte lassen sich mit verhältnissmässig wenigen Ausnahmen auf die Entziehung von Wasserstoff, Wasser, Halogenwasserstoff, Ammoniak etc. aus offenen zur Ringbildung geeigneten Ketten zurückführen.

Diese unmittelbaren Vorläufer der Condensationsproducte sind jedoch in einer ganzen Reihe von Fällen für sich nicht beständig und treten nur als intermediäre, nicht isolirbare Zwischenproducte der zur Bildung der Stickstoffringe führenden Synthesen auf.

Diese Bildungsweisen sind in der folgenden Besprechung in 2 grosse Gruppen eingetheilt, je nachdem die Zwischenproducte die oben erwähnten austretenden Molecüle lediglich aus den Seitenketten des Benzolkerns, oder zum Theil aus dem letzteren selbst abspalten.

a) Condensationen, welche unter ausschliesslicher Reaction der Seitenketten vor sich gehen.

1. Zu den ältesten der bekannten Ringsynthesen gehören diejenigen, welche durch Abspaltung von Wasser oder Halogenwasserstoff aus o-Amidoderivaten von aromatischen Aldehyden, Ketonen, Säuren etc. gebildet werden.

Diejenigen o-Amidoderivate, in welchen die substituirende Aldehyd- oder Carboxylgruppe die Stelle eines Wasserstoffatoms des Benzolkerns einnimmt, wie $C_6H_4<^{NH_2}_{CHO}$ und $C_6H_4<^{NH_2}_{COOH}$ sind für sich beständig und können, ohne Veränderung zu erleiden, allen denjenigen Operationen unterworfen werden, welche vorzugsweise als Condensationsmittel Anwendung finden. Die Tendenz zur Bildung der ihnen entsprechenden 4-gliedrigen Ringe ist dementsprechend eine sehr geringe.

Condensirte Verbindungen, welche dem o-Amidobenzaldehyd und seinen Homologen entsprechen und deren Stammform durch die Formel $C_6H_4<^{CH}_{\|}{}_{N}$ ausgedrückt wird, sind mit Sicherheit nicht bekannt; erhalten ist eine Verbindung der Formel $C_6H_4<^{CH_2}_{|}{}_{NH}$ und einige sauerstoffhaltige Producte, deren wichtigstes das Anthranil $C_6H_4<^{CO}_{|}{}_{NH}$ ist.

Die erstere entsteht bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf o-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2Cl}$, die letztere aus o-Nitrobenzaldehyd durch Zinn und Eisessig. Beide Reductionsmittel besitzen vermöge der starken Reactionswärme energisch condensirende Eigenschaften und wirken

daher auf die im Verlauf der Reduction entstehenden Producte im Sinne der Formeln

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2Cl\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NH\\|\\CH_2\end{cases} + HCl$$

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH(OH)\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO\\|\\NH\end{cases} + H_2O.$$

Viel leichter vollzieht sich die Bildung fünf- und sechsgliedriger Condensationsproducte aus den entsprechenden Amidokörpern. Hier überwiegt sogar in den meisten Fällen die Tendenz zur Ringbildung so sehr, dass es nicht gelingt, die entsprechenden offenen Ketten in freiem Zustande zu isoliren.

Fünfgliedrige Ringe bilden sich in dieser Weise aus o-Amidoverbindungen, deren Kohlenstoff-Seitenketten am zweiten (vom Benzolkern aus gerechnet) Kohlenstoffatom ein Sauerstoff- oder Halogenatom tragen.

Derartige Verbindungen sind z. B. $C_6H_4\begin{cases}CH_2—CHO\\NH_2\end{cases}$;

$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3\\NH_2\end{cases}$; $C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,COOH\\NH_2\end{cases}$; $C_6H_4\begin{cases}CH:CHCl\\NH_2\end{cases}$ etc.

Mit Ausnahme der Halogenderivate, von denen das an letzter Stelle angeführte o-Amidochlorstyrol erst beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 160—170° unter Bildung von Indol reagirt, sind die angeführten Verbindungen und alle analog constituirten o-Amidoaldehyde-, -Ketone und Säuren nicht in freiem Zustande beständig; sie gehen daher bei der Reduction der Nitroverbindung spontan in die entsprechenden Condensationsproducte über, selbst wenn zur Bildung der Amidogruppe nicht die condensirend wirkenden Reductionsmittel (Sn und HCl oder Eisessig, $SnCl_2$ und Salzsäure, Zink und Salzsäure[1]) etc.), sondern schwächer reagirende, wie Eisenvitriol und Ammoniak etc. verwendet werden.

Eine ähnlich starke Tendenz zur Ringbildung zeigen auch alle diejenigen Derivate der oben angeführten Aldehyde, Ketone und Säuren, in welchen ein Wasserstoffatom der die Aldehyd- bezw. Keto- oder Säuregruppe mit dem Benzolkern verbindenden CH_2-Gruppe durch Substituenten ersetzt ist; beispielsweise bildet sich bei der Reduction von o-Nitromandelsäure direct das entsprechende Condensationsproduct $C_6H_4\begin{cases}CH(OH)\\NH\end{cases}CO$ (Dioxindol).

Eine etwas grössere Beständigkeit zeigt die durch Ersetzen der beiden H-Atome der Methylengruppe durch Sauerstoff entstehende o-Amidobenzoylameisensäure $C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,COOH\\NH_2\end{cases}$, welche in Lösung und unter besonderen Vorsichtsmaassregeln auch in fester Form erhalten werden kann, doch aber schon bei schwachem Erwärmen unter Wasserabspaltung Isatin $C_6H_4\begin{cases}CO\\N\end{cases}C(OH)$ bildet.

Sechsgliedrige Ringe bilden sich aus o-Amidoverbindungen, welche ein Sauerstoffatom (Halogenderivate sind wenig untersucht) am dritten Kohlenstoff-

[1]) Bei der Anwendung von Salzsäure erhält man zuweilen chlorhaltige Producte.

atom (vom Benzolkern aus gerechnet) der Seitenkette enthalten. Die Umwandlung geht bei den Aldehyden und Ketonen der Formeln $C_6H_4<^{CH_2 . CH_2 . CHO}_{NH_2}$, $C_6H_4<^{CH:CH . CHO}_{NH_2}$; $C_6H_4<^{CH_2 . CH_2 . COR}_{NH_2}$, $C_6H_4<^{CH:CH . COR}_{NH_2}$ und allen denjenigen, welche sich durch Substitution des Benzolkerns oder der Methylen- bezw. Methenylgruppen der stickstofffreien Seitenkette von ihnen ableiten, spontan vor sich, ohne dass es gelingt, die nur als Zwischenproducte der Reduction der entsprechenden Nitrokörper auftretenden offenen Ketten zu isoliren. Die Condensation vollzieht sich unter Abspaltung von Wasser und bei denjenigen Producten, welche zu Dihydroproducten von Chinolinen führen würden, auch unter Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff.

Aus den Verbindungen $C_6H_4<^{CH_2—CH_2 . CHO}_{NH_2}$ und $C_6H_4<^{CH:CH . CHO}_{NH_2}$ entsteht daher dasselbe normale Product $C_6H_4<^{CH=CH}_{N=CH}$ (Chinolin); aus den angeführten Ketonen Verbindungen der Formel $C_6H_4<^{CH=CH}_{N=CR}$.

Dieselbe Unbeständigkeit zeigen diejenigen analog constituirten Amidosäuren, deren Seitenkette gesättigt ist, wie o-Amidohydrozimmtsäure $C_6H_4<^{CH_2 . CH_2 . COOH}_{NH_2}$. Die Verbindung geht bei der Reduction des entsprechenden Nitroproducts (ohne Abspaltung von Wasserstoff) spontan in Hydrocarbostyril $C_6H_4<^{CH_2—CH_2}_{NH—CO}$ über.

Ungleich beständiger sind dagegen die o-Amidosäuren mit ungesättigter Seitenkette, wie o-Amidozimmtsäure $C_6H_4<^{CH:CH . COOH}_{NH_2}$ und o-Amidophenylpropiolsäure $C_6H_4<^{C:C . COOH}_{NH_2}$. Beide Verbindungen und ebenso ihre Homologen und Substitutionsproducte können durch geeignete Reductionsmittel aus den entsprechenden Nitrosäuren im freien Zustand erhalten und ohne Condensation zu erleiden, für sich erhitzt werden. o-Amidozimmtsäure spaltet erst bei längerem Kochen mit Salzsäure oder beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 130° (HCl ist in vielen Fällen ein ausgezeichnetes Condensationsmittel) Wasser ab, als Reactionsproduct wird Carbostyril $C_6H_4<^{CH=CH}_{N=C . OH}$ erhalten; (Acetyl-o-amidozimmtsäure $C_6H_4<^{CH:CHCOOH}_{NH . COCH_3}$ bildet schon beim Erhitzen unter Abspaltung von Essigsäure Carbostyril).[1]) o-Amidophenylpropiolsäure ist zu einer derartigen directen Condensation seiner Constitution entsprechend (Condensationsproducte mit drei-

[1]) Die sehr ähnlich constituirte o-Amidophenylbenzoësäure $C_6H_4<^{NH_2}_{C_6H_4 . COOH}$ condensirt spontan zu Oxyphenanthridin.

facher Bindung, sind, wie im vorhergehenden Kapitel erwähnt wurde, nicht bekannt) nicht befähigt; es bildet Chinolinderivate unter Mitwirkung der condensirenden Agentien und verwandelt sich beim Kochen mit Salzsäure unter Addition der Elemente derselben in δ-Chlorcarbostyril

$$C_6H_4\begin{cases}C:C.COOH\\NH_2\end{cases} + HCl = C_6H_4\begin{cases}CCl=CH\\N=COH\end{cases} + H_2O$$

und beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Aufnahme eines Wassermolecüls in δ-Oxycarbostyril: $C_6H_4\begin{cases}C(OH)=CH\\N=C.OH.\end{cases}$

Unter geeigneten Verhältnissen entstehen aus den beiden Säuren nicht die oben erwähnten Chinolinverbindungen, sondern Indolderivate, welche der Klasse von Verbindungen mit fünfgliedrigem Condensationskern angehören.

So geht o-Nitrozimmtsäure beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub unter Abspaltung von Kohlensäure in Indol, o-Nitrophenylpropiolsäure beim Kochen mit Kali in Isatin, beim Erwärmen mit alkalischen Reductionsmitteln in Indigoblau, ihr Ester bei der Behandlung mit Schwefelammonium in Indoxylsäureester $C_6H_4\begin{cases}C(OH)\\NH\end{cases}C.CO_2C_2H_5$ über. Die beiden ersten Umsetzungen entsprechen den Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CH.COOH\\NO_2\end{cases} + 2H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}CH + CO_2 + 2H_2O.$$

$$C_6H_4\begin{cases}C:C.COOH\\NO_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO\\N\end{cases}C.OH + CO_2.$$

Da anderseits auch die Benzoyl-o-amidozimmtsäure (im Gegensatz zur Acetylverbindung) ebensowohl beim Kochen mit Alkalien, wie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160—180° kein Chinolinderivat, sondern Indol bildet (Ber. 25, 1264), so scheinen diese Reactionen für eine grössere Tendenz zur Bildung fünfgliedriger und einer geringeren Neigung zur Bildung der sechsgliedrigen Condensationsringe zu sprechen. Doch lässt sich mit Rücksicht auf die weiterhin zu erwähnenden Umwandlungen von Indolderivaten in Chinolinverbindungen ein abschliessendes Urtheil über diese Verhältnisse zur Zeit nicht fällen.

Von interessanteren ähnlichen Reactionen möge hier noch die Bildung von Skatol beim Glühen von m-nitrocuminsaurem Baryt mit Baryt und Eisenfeile und die Bildung von Dimethyldihydroindol beim längeren Kochen von Isopropyl-o-amidobenzylalkohol und der Cumazonsäuren beim Erhitzen von o-Amidooxypropylbenzoësäure mit Säureanhydriden erwähnt sein.

Die Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$COOH.C_6H_3\begin{cases}CH(CH_3)_2\\NO_2\end{cases} + H_2 = C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)\\NH\end{cases}CH + CO_2 + 2H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\\NH.CH(CH_3)_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2\\NH\end{cases}C(CH_3)_2 + H_2O.$$

$$COOH.C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)_2OH\\NH.COR\end{cases} = COOH.C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)_2-O\\N=CR\end{cases} + H_2O.$$

Einen ähnlichen Verlauf wie die Synthese des Dimethyldihydroindols nimmt vermuthlich die Bildung des Indols beim Glühen von o-Cumidin $C_6H_4<^{C_3H_7}_{NH_2}$ mit PbO; ferner sei hier die unter Abspaltung von Wasserstoff verlaufende Synthese des Indols aus Aethylanilin bei der Einwirkung von Glühhitze erwähnt.

Eine in neuerer Zeit aufgefundene Chinolinsynthese vollzieht sich nach vorheriger Umlagerung der Verbindungen unter Abspaltung von Wasser und Wassertoff aus dem Ammoniakrest, dem sauerstoffhaltigen Substituenten desselben und einem die Orthostellung des Benzolkerns substituirenden Alkyl; diese auf einer durchgreifenden Verschiebung der Elemente des reagirenden Molecüls beruhende Umsetzung findet beim Erhitzen von Aethylacetanilid $C_6H_5N(COCH_3).C_2H_5$ mit $ZnCl_2$ auf 250—260° statt; das primäre Umlagerungsproduct ist jedenfalls Acet-o-äthylanilin $C_6H_4<^{CH_2—CH_3}_{NH.COCH_3}$; das als Reactionsproduct auftretende Chinaldin entsteht im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4<^{CH_2—CH_3}_{NH.CO.CH_3} = C_6H_4<^{CH=CH}_{N=C.CH_3} + H_2O + H_2.$$

Die Friedländer'sche Chinolinsynthese kann diesen inneren Condensationsvorgängen bequem angereiht werden. Die Reaction beruht auf der Einwirkung von Aldehyden, Ketonen und Verbindungen, welche die condensationsfähige Gruppe $—CH_2—COR$ enthalten, auf o-Amidobenzaldehyd $C_6H_4<^{CHO}_{NH_2}$, o-Amidoacetophenon $C_6H_4<^{CO.CH_3}_{NH_2}$ und analog constituirte Körper. Die Reaction geht ohne Bildung von Zwischenproducten vor sich; beide Substituenten des Benzolkerns condensiren gleichzeitig und zwar der Aldehyd-(Keton)rest mit der Gruppe $—CH_2—$, der Ammoniakrest mit der Gruppe —COR. Aus o-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd entsteht so Chinolin:

$$C_6H_4<^{CHO}_{NH_2} + \begin{matrix}CH_2H\\|\\CHO\end{matrix} = C_6H_4<^{CH=CH}_{N=CH} + 2H_2O.$$

Als condensirendes Agens dient Natronlauge, die besonders beim o-Amidobenzaldehyd und o-Amidoacetophenon einerseits und den aliphatischen Aldehyden und Ketonen andrerseits schon in geringster Menge und in verdünntester Lösung wirkt. Höher moleculare Verbindungen verlangen zur Condensation Erwärmen der alkoholisch-alkalischen Lösung.

2. o-Amidoderivate von Phenoläthern, welche condensationsfähige Gruppen im zweiten oder dritten Glied der Seitenkette enthalten, scheinen, soweit die Untersuchungen darüber reichen, sich den oben angeführten Beispielen entsprechend zu verhalten. Wenigstens spalten o-Amidophenylphenacyläther $C_6H_4<^{O.CH_2.CO.C_6H_5}_{NH_2}$ und Glykol-o-nitrophenyläthersäure $C_6H_4<^{O.CH_2COOH}_{NH_2}$ bereits im Entstehen Wasser ab und gehen in β-

Phenylbenzoxazin $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\ |\\ N=C.C_6H_5\end{matrix}$ und Ketophenmorpholin $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\ |\\ NH-CO\end{matrix}$ über.

3. Auf ganz ähnlichen Principien beruht die Bildung von stickstoffhaltigen Ringen aus o-Diaminen wie $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}$. Die Condensation findet hier zwischen einer der am Benzolkern haftenden Amidogruppen und den sauerstoff-, halogen-, schwefel-, selen- etc. haltigen Substituenten der andern statt. Wie bei den vorher betrachteten Fällen bilden sich aus denjenigen Zwischenproducten, welche die abzuspaltenden Halogen-, Sauerstoff- etc. Atome an dem der substituirten Amidogruppe benachbarten Kohlenstoffatom tragen, fünfgliedrige, aus denjenigen, in welchen diese Atome von einem Kohlenstoffatom gebunden werden, welches vom Benzolkern durch 2 Gruppen, (den Rest der substituirten Amidogruppe und einem zwischen diesem und der sauerstoff- etc. haltigen Gruppe stehenden Kohlenwasserstoffrest) getrennt wird, sechsgliedrige Condensationsringe. In allen Fällen werden aus o-Diaminen Condensationsproducte gebildet, deren Stickstoffringe 2 N-Atome in unmittelbarer Nachbarschaft des Benzolkerns, also in α-γ- bezw. α-δ-Stellung enthalten.

Die Zwischenproducte sind in dem weitaus grössten Theil der in Betracht kommenden Fälle nicht isolirbar. Ihre Bildung und Condensation vollzieht sich meist in einer Reaction und findet gewöhnlich beim Erhitzen der Componenten für sich, in alkoholischer oder Eisessiglösung statt, selten ist die Anwendung von hohen Temperaturen und erhöhtem Druck erforderlich.

So bilden die o-Diamine beim Erhitzen mit den organischen Säuren oder ihren Anhydriden oder Chloriden Imidazole im Sinne der Gleichungen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + COOH.R = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}NH.COR\\ NH_2\end{matrix}$$ (unbeständiges Zwischenproduct.)

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ NH_2\end{matrix}.COR = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}>CR + H_2O.$$

Mit den aliphatischen Aldehyden mit Ausnahme von Formaldehyd werden, ebenfalls ohne Bildung von Zwischenproducten, Dihydroimidazole gebildet, welche, wie die meisten Dihydrobasen (s. oben) unter spontaner Wasserstoffabspaltung gleichzeitig in normale Imidazole übergehen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + CHO.CH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}>CHCH_3 + H_2O$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}>CHCH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}>C.CH_3 + H_2.$$

Formaldehyd und aromatische Aldehyde reagiren unter Einwirkung von 2 Molekülen; als Zwischenproducte werden hier wenig beständige Benzylidenverbindungen gebildet, welche leicht in die isomeren γ-substituirten Imidazole verwandelt werden können.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + 2CH_2O = C_6H_4<\begin{matrix}N=CH_2\\ N=CH_2\end{matrix} + 2H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)\\ N\end{matrix}>CH$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + 2C_6H_5.CHO = C_6H_4<\begin{matrix}N=CHC_6H_5\\ N=NHC_6H_5\end{matrix} + 2H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}N.CH_2C_6H_5\\ N\end{matrix}>C.C_6H_5.$$

In ähnlicher Weise reagiren die verschiedenen Derivate der Kohlensäure wie Chlorkohlensäureester, Urethane, Harnstoffverbindungen, $COCl_2$ etc. und die Cyanate mit o-Diaminen.

Die aus ihnen gebildeten zuweilen beständigen Zwischenproducte der allgemeinen Formel $C_6H_4<^{NH_2}_{NH.COX}$ spalten unter der Einwirkung von Condensationsmitteln (Erhitzen, Kochen mit Salzsäure etc.) den mit der Carbonylgruppe verbundenen Rest X (nicht das Carbonylsauerstoffatom) und ein Wasserstoffatom der nicht substituirten Amidogruppe ab; als Reactionsproduct entsteht Phenylenharnstoff und seine Homologen.

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH.COOC_2H_5} = C_6H_4<^{NH}_{NH}>CO + C_2H_5OH$$

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH.CONHC_6H_5} = \quad „ \quad + C_6H_5NH_2$$

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + COCl_2 = \quad „ \quad + 2HCl$$

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + CO(NH_2)_2 = \quad „ \quad + 2NH_3$$

Der Einwirkung von $COCl_2$ sehr ähnlich und ebenfalls ohne Bildung eines Zwischenproducts verlaufend, ist die Reaction der o-Diamine mit CS_2 oder $CSCl_2$. Die Umsetzung vollzieht sich beim Kochen des Diamins mit Schwefelkohlenstoff oder beim Schütteln der wässrigen Lösung ihrer salzsauren Salze mit $CSCl_2$. Sie führt zu Phenylenthioharnstoff und geht unter Abspaltung von H_2S oder HCl nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + CS_2 = C_6H_4<^{NH}_{NH}>CS + H_2S$$

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + CSCl_2 = C_6H_4<^{NH}_{NH}>CS + 2HCl.$$

Dasselbe Reactionsproduct wird auch beim Erhitzen der Rhodanate der o-Diamine oder der Additionsproducte derselben mit Phenylsenfölen erhalten.

Cyanamidderivate wie $C\leqslant^{N.C_6H_5}_{N.C_6H_5}$ treten mit den o-Diaminen unter Abspaltung beider H-Atome einer Amidogruppe der letzteren in Reaction, welche mit einem der doppelt gebundenen Reste des Cyanamids als primäres Amin austreten; als Umsetzungsproducte entstehen substituirte β-Imidoimidazole, z. B.:

$$C_7H_6<^{NH_2}_{NH_2} + C\leqslant^{NC_6H_5}_{NC_6H_5} = C_7H_6<^{NH}_{N}>C=NC_6H_5 + C_6H_5NH_2.$$

Schweflige und selenige Säure reagiren mit den o-Diaminen unter Abspaltung beider Sauerstoffatome einerseits und der Wasserstoffatome beider Amidgruppen anderseits; die entstehenden Piazthiole und Piaselenole bilden sich demnach im Sinne der Gleichungen:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + SO_2 = C_6H_4<^{N}_{N}>S + 2H_2O \text{ und}$$

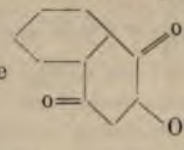
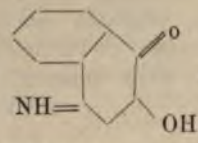
$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + SeO_2 = C_6H_4<^{N}_{N}>Se + 2H_2O.$$

Beide Säuren reagiren schon in wässriger Lösung; selenige Säure bei gewöhnlicher Temperatur; schweflige Säure beim Erhitzen im Rohr auf 180—200°.

Schliesslich reagiren die o-Diamine auch mit salpetriger Säure unter Bildung fünfgliedriger Ringe. Die Umsetzungen, welche zur Synthese von Azimiden dienen, gehen unter intermediärer Bildung von (nicht isolirbaren) Diazoverbindungen vor sich und entsprechen der Gleichung:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HNO_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH_2\\N=N\,.\,OH\end{matrix} + H_2O.$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH_2\\N=N\,.\,OH\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!>\!N + H_2O.$$

Die Bildung sechsgliedriger Condensationsringe aus o-Diaminen vollzieht sich bei Zusammenwirkung derselben mit Dialdehyden, Diketonen und Ketonsäuren, in welchen 2 Carbonylreste benachbarte Stellungen einnehmen (z. B. CHO.CHO; $CH_3.CO.CO.CH_3$; $CH_3CO.COOH$), mit analog constituirten Ketonalkoholen wie $C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5$, Ketohalogenverbindungen der allgemeinen Formel R.CHCl—COR, Orthochinonen wie Phenanthrenchinon, Orthooxychinonen wie  den entsprechenden o-Oxychinonimiden wie  ; ferner mit Brenzcatechin und Oxalsäure.

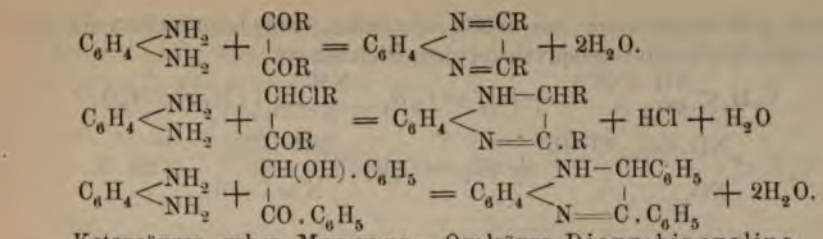
Die Umsetzungen mit Dialdehyden, Diketonen, Ketonsäuren, Halogencarbonylverbindungen R.CHCl—COR und mit Orthochinonen vollziehen sich meist leicht und glatt; eine ganze Reihe von ihnen geht schon beim Erwärmen der wässrigen Lösungen vor sich, andere werden durch Erwärmen der alkoholischen oder Eisessiglösungen zur Condensation gebracht; in manchen Fällen eignen sich die salzsauren Salze der Verbindungen besser zur Darstellung der Condensationsproducte als die freien Basen. Etwas schwerer als die angeführten Klassen von Verbindungen reagiren die o-Oxy-p-chinone; doch findet auch hier die Reaction zuweilen schon beim Vermischen der kalten Lösungen statt. Ketonalkohole wie $C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5$ reagiren erst beim Erhitzen der Componenten auf 160—200° (im Rohr zur Vermeidung des Luftzutritts), Oxalsäure ebenfalls erst beim Erhitzen auf 160°; Brenzcatechin endlich tritt mit o-Diaminen erst beim andauernden Erhitzen im Rohr auf 160—200° in Reaction.

Als Umsetzungsproducte der unter Austritt von Wasser verlaufenden Synthesen entstehen Chinoxaline und Azine.

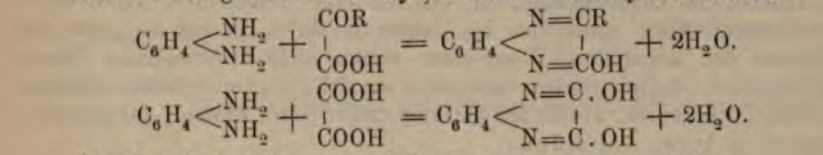
Beispielsweise condensirt sich o-Phenylendiamin mit Glyoxal zu Chinoxalin:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N=CH\\|\\N=CH\end{matrix} + 2H_2O.$$

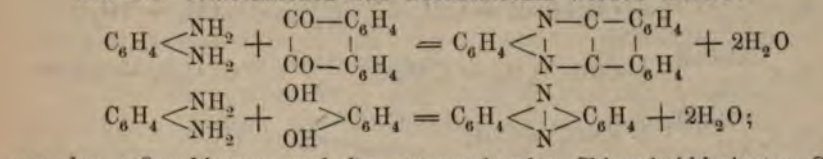
Diketone, Halogenketone und Ketonalkohole bilden β-γ- disubstituirte Chinoxaline:



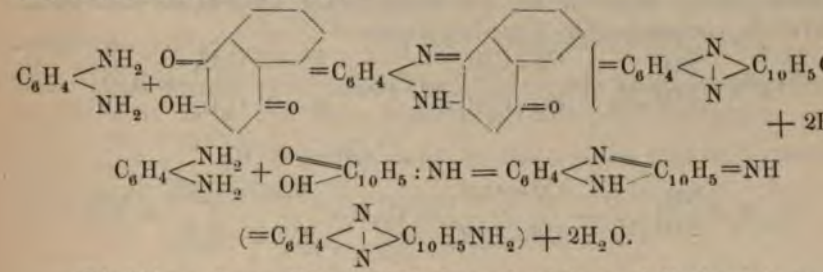
Ketonsäuren geben Monooxy-, Oxalsäure Dioxychinoxaline



Aus den Orthochinonen und Brenzcatechin werden Azine:



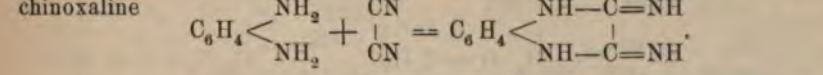
aus den o-Oxychinonen und den entsprechenden Chinonimidderivaten Oxy- und Amidoazine erhalten:



(Die Chinon- bezw. Chinonimidderivate der Azine und die durch tautomere Verschiebung aus ihnen entstehenden Oxy- bezw. Amidoazine haben sich als identisch erwiesen.)

Die aus den Ketoalkoholen und den Halogenketoverbindungen R.CHCl—COR gebildeten Dihydroproducte spalten zum Theil spontan, zum Theil beim Erhitzen die Hydrirungswasserstoffatome ab und gehen in normale Verbindungen über, nur wenige der so entstehenden Dihydroproducte sind isolirt worden.

Cyangas wird von o-Diaminen direct absorbirt; es entstehen Dimidochinoxaline



Zu denselben Producten, welche aus den o-Diaminen direct erhalten werden, kann man auch von substituirten o-Nitranilinen aus gelangen. Die Condensation findet bei der Reduction der Verbindungen statt. Nach dieser Methode sind Imidazole und Chinoxaline erhalten worden; beispielsweise

o-Amidobenzylacetamid $C_6H_4<^{CH_2\,.\,NH\,.\,COCH_3}_{NH_2}$ β-Methyldihydrochinazolin $C_6H_4<^{CH_2-NH}_{N=C\,.\,CH_3}$ über, o-Amidobenzylacetmethylamid $C_6H_4<^{CH_2\,.\,NHCOCH_3}_{NHCH_3}$ wird in gleicher Weise in β-γ-Dimethyldihydrochinazolin $C_6H_4<^{CH_2-N\,.\,CH_3}_{N=C\,.\,CH_3}$ verwandelt. Es ist bemerkenswerth, dass in einigen (nicht allen) Fällen die gebildeten Didydroverbindungen selbst dann beständig sind, wenn, wie im β-Methyldihydrochinazolin das hydrirte Stickstoffatom nicht substituirt ist.

Einige dieser Acidylverbindungen konnten nicht condensirt werden (s. Chinazoline).

Die ganz analog zusammengesetzen Säurederivate des o-Amidobenzamids $C_6H_4<^{CO-NHCOR}_{NH_2}$ und $C_6H_4<^{CO\,.\,NR\,.\,COR}_{NH_2}$ sind im Allgemeinen beständiger als die entsprechenden Benzylaminverbindungen; mit wenigen Ausnahmen gehen die zu ihrer Bildung führenden Reactionen zunächst nicht über das vorgesteckte Ziel hinaus und ermöglichen die Darstellung der Verbindungen in freiem krystallisirtem Zustande. Die Condensation der Körper erfolgt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Kochen derselben mit Wasser oder bei der Einwirkung von Natronlauge.

Als Reactionsproducte werden Ketochinazoline erhalten. Beispielsweise entsteht aus Acetyl-o-amidobenzamid β-Methyl-δ-Ketodihydrochinazolin:

$$C_6H_4<^{CO-NH\,.\,CO\,.\,CH_3}_{NH_2} = C_6H_4<^{CO-NH}_{N=C\,.\,CH_3} + H_2O$$

aus Acetyl-o-amidobenzmethylamid α-β-Dimethyl δ-ketodihydrochinazolin

$$C_6H_4<^{CO-NH\,.\,CO\,.\,CH_3}_{NHCH_3} = C_6H_4<^{CO\,\text{——}\,N}_{N(CH_3)-C\,.\,CH_3} + H_2O.$$

Die Kohlensäurederivate des o-Amidobenzylamins und o-Amidobenzamids reagiren wieder, wie schon vorher bemerkt wurde, nicht unter Abspaltung des Carbonylsauerstoffs, sondern des mit dem Carbonyl verbundenen Restes. Die Reaction führt daher stets zu Ketochinazolinen und zwar vom o-Amidobenzylamin ausgehend zu Monoketo-, vom o-Amidobenzamid aus zu Diketohydrochinazolinen.

Sie vollzieht sich, ohne dass es möglich wäre, die sich spontan condensirenden Acidylverbindungen zu isoliren. So bildet sich β-Keto-γ-phenyltetrahydrochinazolin bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf o-Amidobenzylanilin; β-δ-Diketotetrahydrochinazolin bei der Einwirkung von $COCl_2$ oder Chlorkohlensäureester auf o-Amidobenzamid oder beim Schmelzen desselben mit Harnstoff:

$$C_6H_4<^{CH_2\,.\,NHC_6H_5}_{NH_2} + COCl_2 = C_6H_4<^{CH_2-NC_6H_5}_{NH-CO} + 2HCl$$

$$C_6H_4<^{CO-NH_2}_{NH_2} + COCl_2\left(CO<^{NH_2}_{NH_2}\right) = C_6H_4<^{CO-NH}_{NH-CO} + 2HCl(2NH_3).$$

Ganz analog ist der Reactionsverlauf der Synthese von γ-Phenyl-β-Ketotetrahydrochinazolin bei der Reduction von

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N(C_6H_5).CO.NHC_6H_5\\NO_2\end{matrix}.$$

Die intermediär gebildete Amidoverbindung condensirt in folgender Weise:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N(C_6H_5).CO.NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N(C_6H_5)\\|\\NH-CO\end{matrix}+C_6H_5NH_2.$$

Schwefelkohlenstoff reagirt mit den Derivaten des o-Amidobenzylamins bei 100° unter Abspaltung von H_2S; als Producte werden tetrahydrirte Thiochinazoline erhalten:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}+CS_2=C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\|\\NH-CS\end{matrix}+H_2S.$$

5. Eine ähnliche Condensation erleiden die Harnstoff- und Thioharnstoffderivate des o-Amidobenzylalkohols.

Die Verbindungen dieser Gruppe, von denen die Körper

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.OH\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$; $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\NH.CONHC_6H_5\end{matrix}$ und $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.OH\\NH.CS.NHC_6H_5\end{matrix}$

angeführt sein mögen, sind sämmtlich beständig. Condensation unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Keto- bezw. Thioderivaten tetrahydrirter Chinazoline tritt beim Erwärmen derselben mit Salzsäure ein; sie verläuft im Sinne der Gleichungen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.OH\\NH.CO.NHC_6H_5\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\|\\NH-CO\end{matrix}+H_2O$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.OH\\NH.CS.NHC_6H_5\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\|\\NH-CS\end{matrix}+H_2O.$$

6. Die Synthesen von Chinazolinderivaten aus Acidylverbindungen des o-Amidobenzaldehyds $C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\NHCOR\end{matrix}$ und von o-Amidoketonen $C_6H_4<\begin{matrix}COR\\NH.COR\end{matrix}$ beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf 100—170° entsprechen ganz ähnlichen Principien.

Die Aldehyd- bezw. Ketogruppe reagirt mit Ammoniak unter Bildung der ungesättigten nicht existenzfähigen Verbindungen $C_6H_4<\begin{matrix}CR=NH\\NH.COR\end{matrix}$, welche spontan unter Wasserabspaltung in normale Chinazoline übergehen.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CR=NH\\NH.COR\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}CR=N\\|\\N=CR\end{matrix}+H_2O.$$

7. Im Anschluss an diese Reactionen sei die Einwirkung von Cyangas auf o-Amidobenzoësäure erwähnt, welche in wässriger Lösung zu einem Nitril, in alkoholischer zu einem Aethoxyderivat des δ-Ketodihydrochinazolins führt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix}+\begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\|\\N=C.CN\end{matrix}+H_2O$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix}+\begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix}+C_2H_5OH=C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\|\\N=C.OC_2H_5\end{matrix}+CNH+H_2O.$$

8. Zur Bildung von fünf- oder sechsgliedrigen Ringen führt die Condensation von Amiden oder Ammoniaksalzen aromatischer Orthodicarbonsäuren. Fünfgliedrige Condensationsringe werden hierbei von den Derivaten derjenigen Säuren erhalten, in welchen beide Carboxyle in directer Verbindung mit dem Benzolkern stehen, wie in der Phtalsäure $C_6H_4<^{COOH}_{COOH}$, sechsgliedrige von den Homologen derselben, in welchen eins der beiden Carboxyle vom Benzolkern durch eine Methylen- oder substituirte Methylengruppe getrennt ist wie in der Homo-o-phtalsäure $C_6H_4<^{CH_2\,.\,COOH}_{COOH}$. Als Reactionsproducte entstehen im ersten Fall die entsprechenden Säureimide wie $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH$, im letzeren Ketoderivate des Isochinolins. Die Umwandlung der Ammoniaksalze vollzieht sich beim Erwärmen; die Amide sind für sich nicht existenzfähig, sie condensiren sich freiwillig bei allen denjenigen Reactionen, welche zu ihrer Bildung führen sollten. Die Condensationsproducte werden daher auch direct bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Chloride und Anhydride der Dicarbonsäuren erhalten. Z. B.

$$C_6H_4<^{CH_2\,.\,COONH_4}_{COONH_4} = C_6H_4<^{CH_2\,.\,CO}_{CO\,—\,NH}> + NH_3 + 2H_2O$$

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>O + NH_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH + H_2O.$$

Auf dem gleichen Princip beruht die spontane Umwandlung der o-Cyanderivate der aromatischen Säuren in Säureimide:

$$C_6H_4<^{CN}_{COOH} = C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH.$$

Als Zwischenproduct ist vielleicht auch hier die Bildung von Säureamiden anzunehmen, welche unter Abspaltung von Wasser aus der Amido- und der Carboxylgruppe reagiren:

$$C_6H_4<^{CO\,.\,NH_2}_{COOH} = C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH + H_2O.$$

Eine derartige intramoleculare Reaction einer Säureamidgruppe mit einem sauerstoffhaltigen Rest führt zuweilen auch von Acidylverbindungen aus zu ringförmigen Verbindungen. In dieser Weise condensirt sich die nur intermediär gebildete Verbindung $C_6H_4<^{CH(CN)\,-CO\,.\,CH_3}_{CONH_2}$ zu dem Isochinolinderivat $C_6H_4<^{C(CN)\,=\,C\,.\,CH_3}_{CO\,———\,NH}>$, wenn die Diacetylverbindung des o-Cyanbenzylcyanids $C_6H_4<^{C(CN)(COCH_3)_2}_{CN}$ der verseifenden Einwirkung warmer Natronlauge ausgesetzt wird.

Der Umwandlung der Säureanhydride in Säureimide entspricht der Uebergang einiger ungesättigter δ-Lactone, wie $C_6H_4<^{CH\,=\,C\,.\,C_6H_5}_{CO\,—\,O}>$ in Isochinolinderivate. Die Umwandlung vollzieht sich meist mit grosser Leichtig-

keit beim Behandeln der Verbindungen mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_6H_5\\ |\\ CO-O\end{matrix} + NH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_6H_5\\ |\\ CO-NH\end{matrix} + H_2O.$$

Im Anschluss an diese Umsetzung sei die Bildung von Sulfiniden aus Orthosulfaminsäuren erwähnt. Die Letzteren wie $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\ SO_2.NH_2\end{matrix}$, spalten zum Theil spontan, in anderen Fällen bei der Einwirkung von Wärme die Elemente des Wassers in folgender Weise ab:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\ SO_2.NH_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ SO_2\end{matrix}>NH + H_2O.$$

Eine gewisse Aehnlichkeit mit diesen Condensationen besitzt die Umwandlung von symmetrischem o-Dibromxylol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix}$ beim Erhitzen mit Ammoniak. Die Reaction führt ebenfalls zu einem ringförmigen Product, ist aber dem Verhalten analog constituirter Halogenverbindungen gegenüber als Ausnahmefall zu betrachten.

9. Sehr bemerkenswerth sind die Condensationen von o-Amidophenolen und o-Amidothiophenolen, deren Amidogruppen durch Säurereste oder ähnliche Sauerstoff- oder halogenartige Gruppen substituirt sind. Wird in diesen Substituenten das Sauerstoff- oder Halogenatom von dem mit dem Stickstoff direct verbundenen Kohlenstoffatom fixirt, wie in $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ NH.COCH_3\end{matrix}$ und $C_6H_4<\begin{matrix}SH\\ NH.COCH_3\end{matrix}$, so bilden sich fünfgliedrige Ringe (Oxazole und Thiazole), substituiren dieselben das nächste Glied der Seitenkette, wie in

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ NH.CH_2.CH_2Cl\end{matrix}$$

oder $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ NH.CH_2.COOH\end{matrix}$, so entstehen sechsgliedrige Ringe (Benzoxazine, Phenmorpholine).

Die Bildung der fünfgliedrigen Ringe geht bei dieser Reaction leichter vor sich als die der sechsgliedrigen. Die Acidylderivate der o-Amidophenole können nur bei Vermeidung stärkerer Erwärmung, die der Amidothiophenole überhaupt nicht isolirt werden. Die Condensationsproducte entstehen daher in beiden Fällen direct, wenn o-Amidophenole oder -Thiophenole mit Säureanhydriden erhitzt werden.

Die recht beständigen Derivate dagegen, welche zur Bildung sechsgliedriger Ringe führen, werden nur durch stärker wirkende Agentien condensirt und spalten die Elemente des Halogenwasserstoffs oder Wassers erst beim Kochen mit starken Alkalien oder bei der Destillation ab. Die Umsetzungen verlaufen in folgender Weise:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ NH.COCH_3\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}O\\ N\end{matrix}>C.CH_3 + H_2O$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}SH\\ NH.CO.C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}S\\ N\end{matrix}>C.C_6H_5 + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH.CH_2.CH_2Cl\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}O\text{—}CH_2\\NH\text{—}CH_2\end{matrix} + HCl.$$

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH.CH_2.COOH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}O\text{—}CO\\NH\text{—}CH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Die Kohlensaurederivate der Verbindungen, welche grösstentheils nicht beständig sind, spalten, wie es auch bei den Verbindungen der Orthodiamine etc. hervorgehoben wurde, nicht das Carbonylsauerstoffatom, sondern die mit dem Carbonyl verbundene Gruppe ab, unter Bildung von Oxyderivaten der Oxazole und Thiazole. Die Umsetzungen erfolgen bei der Einwirkung von Phosgen oder Chlorkohlensäureäther auf die freien Amido- und Amidothiophenole und beim Erhitzen der Harnstoffderivate derselben.

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + COCl_2 = HCl + C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH.COCl\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}CO + HCl$$

$$C_6H_4\begin{matrix}SH\\NH_2\end{matrix} + Cl.COOC_2H_5 = HCl + C_6H_4\begin{matrix}SH\\NH.COOC_2H_5\end{matrix}$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}CO + C_2H_5OH$$

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH.CO.NH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}CO + NH_3.$$

Analog wirkt auch hier CS_2 oder $CSCl_2$ unter Bildung von Thioproducten:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + CS_2(CSCl_2) = C_6H_4\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}CS + H_2S(2HCl)$$

und ebenso werden die Thioharnstoffderivate der o-Amidophenole beim Erhitzen verändert:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH.CS.NH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}CS + NH_3.$$

Behandelt man indess die Thioharnstoffderivate mit Quecksilberoxyd, so tritt unter Ersatz des Schwefelatoms durch Sauerstoff dieses letztere in Reaction und als Producte werden amidirte Benzoxale erhalten:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH.CS.NH_2\end{matrix} + HgO = C_6H_4\begin{matrix}O\\N\end{matrix}C.NH_2 + HgS + H_2O.$$

Mit Brenzcatechin reagirt o-Amidophenol und Amidothiophenol erst beim andauernden Erhitzen der Componenten im Rohr auf hohe Temperaturen (200 bis 220°). Als Reactionsproducte entstehen Phenoxazin und Thiodiphenylamin.

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}C_6H_4 = C_6H_4\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}C_6H_4(C_6H_4\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}C_6H_4) + 2H_2O.$$

Eine directe Reaction zwischen benachbarten Amido- und Phenolhydroxylgruppen ist bei der Bildung von Naphtochinonimid und Phenanthrenchinonimid beobachtet worden, wobei viergliedrige Ringe $C_{10}H_6\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}$ und $C_{14}H_8\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}$ gebildet werden.

10. In ganz ähnlicher Weise, wie die bei den bisherigen Beispielen die Reaction vermittelnden Ammoniakreste reagiren Oximidgruppen.

Die Condensationen derselben haben zu Synthesen von Oximanhydriden, Indazolen, Isindazolen und einigen keiner grösseren Klasse angehörenden Verbindungen geführt.

Die Oximanhydride bilden sich aus den Oximidoderivaten der o-Aldehydo- oder o-Ketonsäuren theils spontan, theils bei der Einwirkung gelinde wirkender Condensationsmittel, so beim Erwärmen der absolut alkoholischen Lösungen oder bei der Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin (an Stelle der Base).

Die Condensationen entsprechen den Formeln:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CHO\\COOH\end{matrix} + NH_2OH = H_2O + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH{=}NOH\\COOH\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH{=}N\\CO{-}O\end{matrix} + H_2O$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\,.\,CH_3\\COOH\end{matrix} + NH_2OH = H_2O + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CH_3){=}NOH\\COOH\end{matrix}$$

$$= C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CH_3){=}N\\CO\text{———}O\end{matrix} + H_2O.$$

Dieser Darstellungsweise ganz analog ist die Bildung von Isindazolen aus den Oximen des o-Amidoacetophenons und o-Amidobenzophenons. Die Condensation vollzieht sich hier zwischen der Oximid- und der Amidogruppe unter Abspaltung der Hydroxylgruppe der ersteren und geht nur bei der Einwirkung einer gesättigten Lösung von gasförmiger Salzsäure in Eisessig (unter gleichzeitiger Acetylirung) vor sich. Sie entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CH_3){=}NOH\\NH_2\end{matrix}\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(C_6H_5){=}NOH\\NH_2\end{matrix}\right)$$

$$= H_2O + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CH_3)\\NH\end{matrix}\!\!>\!N\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(C_6H_5)\\NH\end{matrix}\!\!>\!N\right).$$

Auf der intermediären Bildung ähnlicher Hydroxylaminderivate beruht auch die Darstellung von Indazolverbindungen der Formel $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\!\!>\!N\,.\,C_6H_4X$ bei der Reduction von o-Nitrobenzylanilin $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2\,.\,NH\,.\,C_6H_5\\NO_2\end{matrix}$ und seiner Substitutionsproducte.

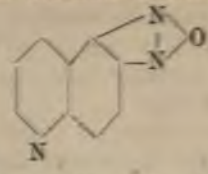
Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2\,.\,NH\,.\,C_6H_4X\\NO_2\end{matrix} + H_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\!\!>\!N\,.\,C_6H_4X + 2H_2O.$$

β-Naphtochinonmonoxim und die entsprechenden Verbindungen des Phenanthrenchinons bilden beim Erhitzen mit alkoholischem Hydroxylamin Condensationsproducte der Form $R''\!<\!\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\!\!>\!O$; β-Naphtochinonoxim reagirt hierbei in folgender Weise:

$$C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix} + NH_2OH = C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\!\!>\!O + 2H_2O.$$

Eine ganz analoge vom Chinolin derivirende Verbindung



bildet sich beim Kochen des (beständigen) Dioxims $C_9H_5N\begin{matrix}NOH\\NOH\end{matrix}$ mit Kali. Das Dioxim des β-Naphtochinons $C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\\NOH\end{matrix}$ geht durch Oxydationsmittel in die Verbindung $C_{10}H_6\begin{matrix}N-O\\N-O\end{matrix}$ über.

Endlich ist beim Erhitzen von β-Naphtochinonoxim mit Ammoniak im Druckrohr die Verbindung $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH_2\\N\end{matrix}>O$ erhalten worden.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NHO\\O\end{matrix} + NH_3 = C_{10}H_6<\begin{matrix}NH_2\\N\end{matrix}>O + H_2O.$$

11. Aus denjenigen Verbindungen, welche eine Hydrazin- bezw. substituirte Hydrazingruppe in Orthostellung zu einer sauerstoffhaltigen Seitenkette enthalten, sind je nach den Reactionsverhältnissen fünf- oder sechsgliedrige Ringe erhalten worden. Die meisten der entstehenden Condensationsproducte bilden sich unter Hineinziehung beider Stickstoffatome der Hydrazingruppe in den entstehenden Ring; in einigen Fällen tritt jedoch nur die dem Benzolkern benachbarte Imidgruppe in Reaction und es wird ein Product erhalten, dessen Condensationsring nur eine von einer Amidogruppe substituirte Stickstoffgruppe enthält.

In dieser Weise condensirt sich die nicht in freiem Zustand existenzfähige o-Hydrazinhydrozimmtsäure beim Behandeln ihrer Salze mit Säuren zu α-Amidohydrocarbostyril und die o-Hydrazinzimmtsäure beim Zersetzen von sulfohydrazinzimmtsaurem Natrium mit heisser verdünnter Salzsäure zu α-Amidocarbostyril:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\,.\,COOH\\NH-NH_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\N(NH_2)-CO\end{matrix} + H_2O$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\,.\,COOH\\NH\,.\,NHSO_3H\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N(NH_2)\end{matrix}>CO + H_2SO_4.$$

Erhitzt man dagegen die in freiem Zustande beständige o-Hydrazinzimmtsäure direct (über ihren Schmelzpunkt), so bildet sie unter Abspaltung von Essigsäure Indazol, schüttelt man die alkalische Lösung derselben mit Luft, so entsteht unter dem oxydirenden Einfluss derselben Indazolessigsäure.

In gleicher Weise condensirt sich o-Hydrazinacetophenon beim Erwärmen ihrer Sulfosäure mit Salzsäure zu Methylindazol und ebenso geht o-Hydrazinbenzoësäure beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in ihr indazolartiges Anhydrid über:

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CHCOOH\\NH.NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH\\|\\N\end{cases}\!\!>NH + CH_3COOH$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CH.COOH\\NH.NH_2\end{cases} + O = C_6H_4\begin{cases}C.CH_2.COOH\\|\\N\end{cases}\!\!>NH + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO.CH_3\\NH.NHSO_3Na\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)\\|\\N\end{cases}\!\!>NH + HSO_4Na$$

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\NH.NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}\!\!>NH + H_2O.$$

Die bisherigen Beobachtungen lassen den Schluss gerechtfertigt erscheinen, dass den o-Hydrazinderivaten aromatischer Ketone und Säuren eine grössere Tendenz zur Bildung der fünfgliedrigen Indazole als zur Condensation zu amidosubstituirten Chinolinderivaten innewohnt, wofür besonders die Bildung von Indazolessigsäure aus o-Hydrazinzimmtsäure spricht, welche (unter Oxydation) selbst bei Gegenwart von Reductionsmitteln quantitativ verläuft, während sich α-Amidocarbostyril nur unter gleichzeitiger Bildung von nicht condensirter o-Hydrazinzimmtsäure bildet.

Substitutionsproducte der o-Hydrazinzimmtsäure und des o-Hydrazinacetophenons, in welchen die dem Benzolkern benachbarte Imidgruppe substituirt ist, condensiren stets unter Bildung fünfgliedriger Ringe. Als Producte der Reactionen werden Isindazole erhalten. Die Condensation der Säurederivate vollzieht sich in alkalischer Lösung unter der Mitwirkung des Luftsauerstoffs:

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CH.COOH\\N(C_2H_5)—NH_2\end{cases} + O = C_6H_4\begin{cases}C.CH_2.COOH\\\|\\N.(C_2H_5)\end{cases}\!\!>N + H_2O.$$

Die Acetophenonderivate condensiren spontan unter einfacher Wasserabspaltung bei der Reduction der entsprechenden Nitrosoamine:

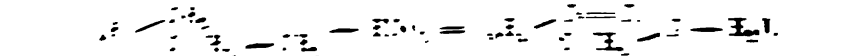
$$C_6H_4\begin{cases}CO.CH_3\\N(C_2H_5).NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)\\N(C_2H_5)\end{cases}\!\!>N + H_2O.$$

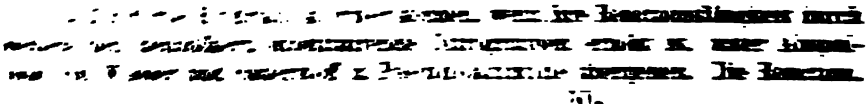
Die Acidylverbindungen des o-Nitrophenylhydrazins $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH.NHCOR\end{cases}$ gehen bei der Reduction ohne Bildung existenzfähiger Zwischenproducte in Phentriazine über

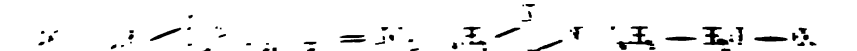
$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH.NHCOR\end{cases} + 2H_2 = C_6H_4\begin{cases}N=CR\\|\\N=N\end{cases} + 2H_2O.$$

Phentriazine entstehen auch aus den (beständigen) Acidylverbindungen des o-Amidophenylhydrazins, in welchen die dem Benzolkern benachbarte Imidgruppe durch Kohlenwasserstoffreste substituirt ist. Die Condensation dieser Verbindungen geht beim Stehen derselben mit P_2O_5 vor sich und verläuft unter Abspaltung von Wasser und Alkyl; beispielsweise entsteht Phentriazin aus Acet-o-amidomethylphenylhydrazin nach der (Brutto-) Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.COCH_3\\N(CH_3).NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}N=CH\\|\\N=N\end{cases} + H_2O + CH_3—CH_3.$$







So bilden sich einige Cinnolinderivate aus o-Amidopropenylbenzoësäure $COOH.C_6H_3<^{NH_2}_{C(CH_3)=CH_2}$ und o-Amidophenylpropiolsäure

$$C_6H_4<^{NH_2}_{C:C.COOH}.$$

Der Reactionsverlauf entspricht im ersten Falle der Gleichung:

$$COOH.C_6H_3<^{N=NX}_{C(CH_3)=CH_2} = COOH.C_6H_3<^{N\!\!-\!\!-\!\!N}_{C(CH_3)=CH} + HX.$$

o-Amidophenylpropiolsäure reagirt auch in diesem Fall unter gleichzeitiger Addition der Elemente des Wassers, dessen Hydroxylgruppe wieder in der δ-Stellung fixirt wird:

$$C_6H_4<^{N=NCl}_{C:C.COOH} + H_2O = C_6H_4<^{N\!\!-\!\!-\!\!N}_{C(OH)=C.CO_2H} + HCl.$$

o-Amidothiophenole und o-Amidobenzolsulfosäuren gehen bei der Diazotirung freiwillig unter Wasserabspaltung in Condensationsproducte über. Die ersteren bilden die fünfgliedrigen Diazosulfide, die letzteren sechsgliedrige Anhydride im Sinne der Gleichungen:

$$C_6H_4<^{N=NX}_{SH} = C_6H_4<^{N}_{S}>N + HX$$

$$C_6H_4<^{N=NX}_{SO_3H} = C_6H_4<^{N\!\!-\!\!N}_{SO_2-O} + HX.$$

Orthoamidophenole und Orthoamidoderivate aromatischer Carbonsäuren reagiren im Allgemeinen nicht in diesem Sinne. Von den Amidophenolen sind nur aus einigen negativ substituirten Derivaten, wie Dichlor- und Nitro-o-amidophenol, von den Säuren nur aus einigen Diamidocarbonsäuren Condensationsproducte erhalten worden.

o-Amidobenzamid $C_6H_4<^{NH_2}_{CO-NH_2}$ und seine Alkylderivate

$$C_6H_4<^{NH_2}_{CO-NHR}$$

gehen unter der Einwirkung von salpetriger Säure in Benzazimide über:

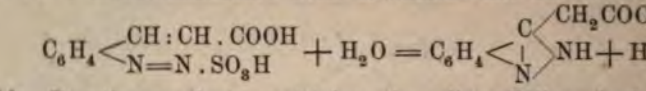
$$C_6H_4<^{N=NX}_{CO-NHR} = C_6H_4<^{N\!\!-\!\!N}_{CO-NR} + HX.$$

In einigen Fällen vermag die Diazogruppe mit einem benachbarten Alkyl unter Ringbildung in Reaction zu treten. Diese Umwandlung vollzieht sich bei der vorsichtigen Diazotirung von Nitro-o-toluidin $NO_2.C_6H_3<^{NH_2}_{CH_3}$ und beim Behandeln von Toluol-o-diazo-o-Toluidin $C_6H_4<^{N=N.NH.C_6H_4CH_3}_{CH_3}$ mit Essigsäureanhydrid oder beim Kochen der Dinitroverbindung des letzteren $NO_2.C_7H_6.N=N.NHC_7H_6.NO_2$ mit Eisessig. Die Reactionen verlaufen im Sinne der Gleichungen:

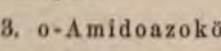
$$NO_2.C_6H_4<^{N=NX}_{CH_3} = NO_2.C_6H_3<^{N}_{CH}>NH + HX$$

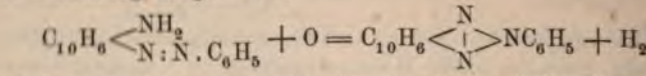
$$C_6H_4<^{N=N.NH.C_6H_4CH_3}_{CH_3} = C_6H_4<^{N}_{CH}>NH + C_6H_4<^{NH_2}_{CH_3}.$$

In ähnlicher Weise vollzieht sich die Umsetzung des diazosulfosauren Salzes der o-Amidozimmtsäure beim Erwärmen mit Salzsäure:

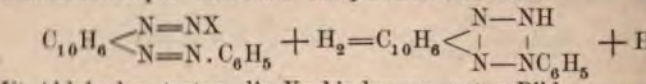


Als Reactionsproducte entstehen in allen Fällen Indazole. Die Reactionen stehen vereinzelt da; Versuche sie zu verallgemeinern, sind fehlgeschlagen.

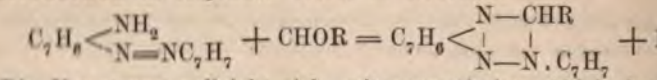
13. o-Amidoazokörper wie  gehen unter dem oxydirenden Einfluss einer Chromsäurelösung (in Eisessig) in Pseudoazimide über. Die Umsetzung geht bereits in der Kälte vor sich und wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Bei der Einwirkung reducirender Agentien auf die Diazoverbindungen der o-Amidoazokörper entstehen Isophentetrazine:

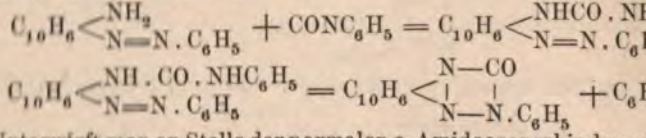


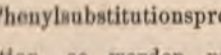
Mit Aldehyden treten die Verbindungen unter Bildung von hydrirten Phentriazinen in folgender Weise in Reaction:

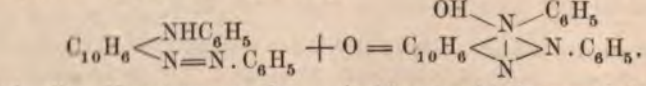


Die Umsetzung vollzieht sich mit aromatischen Aldehyden leichter als mit den Aldehyden der Fettreihe.

Benzolazo-β-naphtylamin condensirt sich mit Phenylcyanat bei 150° (im Rohr) zu einem Ketotriazin:



Unterwirft man an Stelle der normalen o-Amidoazoverbindungen ihre Alkyl- oder Phenylsubstitutionsproducte, Verbindungen wie  der Oxydation, so werden nicht Pseudoazimide, sondern den Azoniumbasen ähnliche Producte gebildet; beispielsweise verwandelt sich die angeführte Verbindung im Sinne der Gleichung:



Bei allen Umsetzungen der o-Amidoazoverbindungen haben sich die Naphtalinabkömmlinge reactionsfähiger gezeigt als die Benzolderivate.

14. Den o-Amidoazoverbindungen reihen sich die o-Oxyazokörper und die (tautomeren?) Hydrazone von Orthochinonen an.

Die Verbindungen reagiren mit Schwefelkohlenstoff beim Erhitzen auf 190—210° unter Bildung von Thiobenzoxazolen und substituirten Amido-

benzoxazolen. Benzolazo-p-Kresol $C_7H_6<^{OH}_{N=N.C_6H_5}$ z. B. setzt sich in folgender Weise um:

$$C_7H_6<^{OH}_{N=NC_6H_5} + CS_2 = C_7H_6<^{OH}_{N.CS} + C_6H_5NS.$$

Von diesen Producten lagert sich das erstere sofort in die isomere Verbindung $C_7H_6<^{O}_{N}>CSH$ um, das letztere reagirt mit diesem Körper unter Abspaltung von Schwefel in folgender Weise:

$$C_7H_6<^{O}_{N}>C.SH + SNC_6H_5 = C_7H_6<^{O}_{N}>C.NHC_6H_5 + S_2$$

---

b) Die zweite grosse Gruppe von Synthesen stickstoffhaltiger Orthocondensationsproducte geht unter Abspaltung von Wasserstoffatomen oder von Substituenten des Benzolkerns vor sich.

Unter ihnen sind zu erwähnen:

α) Die pyrogenen Synthesen, d. h. diejenigen Ringschliessungen, welche unter dem Einfluss starker Hitze unter Abspaltung von Wasserstoff aus sauerstofffreien Ausgangsmaterialien vor sich gehen. Die Umsetzungen vollziehen sich entweder direct beim Durchleiten der zu verwandelnden Verbindungen durch ein glühendes, mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr, oder beim Ueberleiten derselben über glühende leicht reducirbare Metalloxyde wie Bleioxyd. Im ersteren Fall tritt der freiwerdende Wasserstoff als solcher aus, im letzteren verbindet er sich mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser.

In dieser Weise wird z. B. unter Abgabe von freiem Wasserstoff aus Aethylanilin Indol, aus Diphenylamin und o-Amidodiphenyl Carbazol, aus Acroleïnanilin Chinolin, aus Benzylidenanilin Phenanthridin, aus den Benzylidennaphtylaminen die beiden Chrysidine, aus Benzylidenaethylamin Isochinolin und aus o-Tolylanilin Acridin erhalten:

$$C_6H_4<^{H}_{NH-CH_2.CH_3} = C_6H_4<^{CH}_{NH}>CH + 2H_2 \quad \text{(Indol)}$$

$$\left.\begin{aligned} C_6H_4<^{H\ H}_{N\ H}>C_6H_4 &= C_6H_4\overline{<_{NH}>C_6H_4} + H_2 \\ C_6H_4\overline{<^{NH_2\ H}_{}>C_6H_4} &= C_6H_4\overline{<_{NH}>C_6H_4} + H_2 \end{aligned}\right\} \text{Carbazol}$$

$$C_6H_4<^{H}_{CH=N}>C_6H_4 = C_6H_4\overline{<_{CH=N}>C_6H_4} + H_2 \quad \text{(Phenanthridin)}$$

$$C_6H_4<^{H}_{CH=N}>C_{10}H_6 = C_6H_4\overline{<_{CH=N}>C_{10}H_6} + H_2 \quad \text{(Chysidine)}$$

$$C_6H_4<^{H}_{CH=N-CH_2-CH_3} = C_6H_4<^{CH=CH}_{CH=N} + 2H_2 \quad \text{(Isochinolin)}$$

$$C_6H_4<^{CH_3}_{NH.C_6H_5} = C_6H_4<^{CH}_{N}>C_6H_4 + 2H_2 \quad \text{(Acridin).}$$

Unter Auftreten von Wasser verlaufen z. B. die Synthesen des Chinolins beim Ueberleiten von Allylanilin über glühendes Bleioxyd:

$$C_6H_4<^{H}_{NH.CH_2-CH=CH_2} + O_2 = C_6H_4<^{CH=CH}_{N=CH} + 2H_2O.$$

In ähn
Salzes der

Als
Reactione
fehlgesch

13.

oxydire
über.
folgend

der

Ph

m

(i

...einzelte Umsetzungen erwähnt
...Reaction der Seitenkette vor
...ndols beim Durchleiten von
...$_3$ durch glühende Röhren, die
...midin $C_6H_4<\begin{matrix}C_3H_7\\NH_2\end{matrix}$ mit Blei-

$\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown NH.CO.COOH\end{matrix}$ mit Zinkstaub.

...einere Art von Bildungsweisen
...ung von Wasser, Alkohol oder
...enkette, wobei ein Wasserstoff-
..., die übrigen Bestandtheile des
... derselben stehenden Seiten-

...ie Knorr'sche Carbostyril-
...ilinen und Acetessigester und
...ster) gebildeten Condensations-
...der condensirenden Einwirkung
... Wasser und Oxychinoline zer-
...tenden Wasserelemente werden,
...ammenden Wasserstoffatom von
... Ketogruppe des Acetessigester-

$$\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ \diagdown N\text{———}COH\end{matrix} + H_2O.$$

...von Ketojulolinen aus Tetra-
...ionsproducten desselben und

...wie $C_9H_{10}N.CO.CH_2.COCH_3$
...kung von kalter concentrirter

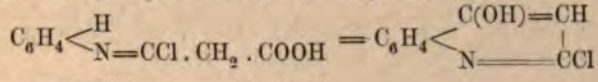
$$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \text{——}N-CH_2\\ CO\\ \diagdown H_3)=CH\end{matrix} + H_2O.$$

...esen zeigt auch der (theore-
...und Toluindol beim Destil-
...yl- bezw. Tolylglycocoll
...alk. Als (nicht isolirbare)
... nach Art der gewöhnlichen
... $C_6H_5NH.CH_2.CHO$ und
...selben Weise, wie die oben
...densation erleiden:

$$\begin{matrix}\diagdown\\ \diagdown\end{matrix}CH + H_2O.$$

Tritt endlich eine Carboxylgruppe unter denselben Bedingungen in Reaction, so wird ihr in gleichem Sinne ein Sauerstoffatom entzogen, die Wasserstoffatome des austretenden Wassermolecüls werden von den benachbarten Methylengruppen und dem Benzolkern geliefert und als Reactionsproduct entsteht ein hydroxylirter Stickstoffring.

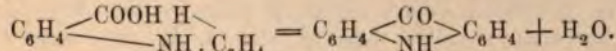
In dieser Weise bilden sich halogensubstituirte Oxychinoline in der Rügheimer'schen Synthese bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Benzollösung von Malonanilsäure und homologen Verbindungen. Die hierbei primär gebildeten, halogenhaltigen Zwischenproducte, wie $C_6H_5.N{=}CCl{-}CH_2.COOH$ condensiren sich durch die wasserentziehende Wirkung des überschüssigen Phosphorpentachlorids in folgender Weise:



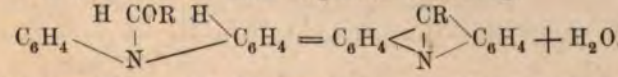
(vgl. Halogen- und Halogenoxychinoline).

Derartige Condensationen treten auch ein, wenn die Glieder der Seitenkette theilweis einem zweiten Benzolkern angehören, wie in der Phenylanthranilsäure $C_6H_4{<}^{COOH}_{NH.C_6H_5}$.

Eine Abspaltung von Wasserstoff aus dem den Seitenketten angehörenden Benzolkern ist in diesen Verbindungen nicht möglich; die Condensation findet deshalb ausschliesslich zwischen der Carboxylgruppe, welcher Hydroxyl entzogen wird, und dem endständigen Benzolkern statt; sie vollzieht sich schwieriger als in den vorher betrachteten Fällen und wird durch Erwärmen der Säuren mit concentrirter Schwefelsäure oder beim Erhitzen derselben mit $ZnCl_2$ auf 200° hervorgerufen. Hierher gehören die Acridonsynthesen aus Phenylanthranil und seinen Homologen und Substitutionsproducten:



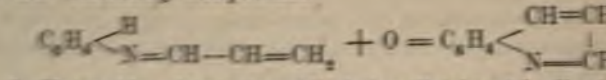
Schliesslich kann auch, wenn ein Acidylrest den einzigen aliphatischen Substituenten eines im Uebrigen vollständig durch aromatische Reste substituirten Ammoniakmolecüls bildet, die Wasserabspaltung in der Weise erfolgen, dass dem Acidylrest der Sauerstoff, die Wasserstoffatome aber zwei aromatischen Resten entzogen werden. Eine derartige Reaction findet bei der Synthese von Acridinen aus den Acidylverbindungen des Diphenylamins etc. statt und verläuft nach folgender Gleichung:

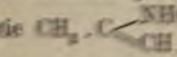
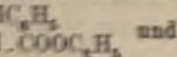


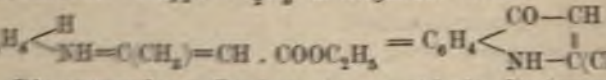
In ähnlicher Weise, wie die angeführten Synthesen verläuft wohl auch die von Skraup angegebene Bildung zahlreicher Chinolinderivate beim Erhitzen von primären Anilinen mit Glycerin, Schwefelsäure und einem als Oxydationsmittel dienenden aromatischen Nitrokörper.

Als Zwischenproducte dieser Reaction entsteht wahrscheinlich Acroleïnanilin $C_6H_5N{=}CH.CH{=}CH_2$ (event. dessen Homologe oder Substitutionsproducte), welches unter der Einwirkung des Oxydationsmittels ein Wasserstoffatom des endständigen Methylenrestes und das der in Orthostellung be-

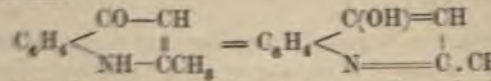
findlichen Methenylgruppe des Benzolkerns abspaltet; die Reaction würde dann der Gleichung entsprechen:



2. Unter Abspaltung von Alkohol vollzieht sich die (von **Conrad und Limpach** entdeckte) Bildung von **δ-Oxychinaldin** und seinen Homologen und Substitutionsproducten beim Erhitzen der aus primären (secundären) Anilinen und Acetessigester (Methylacetessigester etc.) in der Kälte entstehenden Condensationsproducte. Die letzteren, substituirte β-Amidocrotonsäureester wie  und  condensiren sich beim raschen Erhitzen unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms des Benzolkerns und der Gruppe OC_2H_5 in folgender Weise:

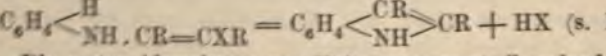


Die entstandenen Producte lagern sich in die isomeren (tautomeren?) δ-Oxychinaldine um:



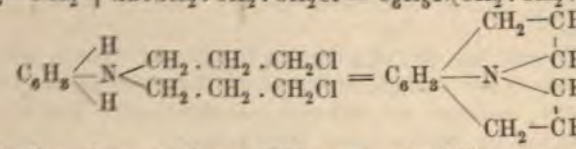
3. Unter Abspaltung von Halogenwasserstoff verlaufen die Synthesen von **Indolen** aus primären und secundären Anilinen einerseits und Verbindungen andrerseits, welche die Gruppe $-CO-CHX-$ (X=Halogen) enthalten und einige **Julolidinsynthesen**.

Der Verlauf der Umsetzungen stellt sich schematisch in der Weise dar, dass die unter Abspaltung der Elemente des Wassers aus der Amidogruppe des Anilins, der Carbonylgruppe und dem halogensubstituirten Kohlenwasserstoffrest gebildeten Zwischenproducte beim weiteren Erhitzen Halogenwasserstoff abspalten. Anilin vereinigt sich z. B. mit einer Verbindung $R.CO.CHXR$ in erster Phase zu dem Product $C_6H_5NH.CR{=}CXR$, das in folgender Weise condensirt wird:



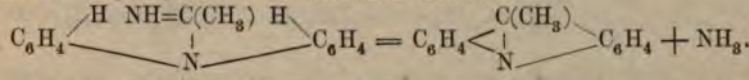
Die unter Abspaltung von Halogenwasserstoff verlaufenden Julolidinsynthesen vollziehen sich beim anhaltenden Kochen von primären und secundären Anilinen (Tetrahydrochinolin, Formanilid) mit Trimethylenchlorbromid. Die Umsetzung zwischen Anilin und dem Halogenkörper verläuft in folgender Weise:

$$C_6H_5{-}NH_2 + 2BrCH_2.CH_2.CH_2Cl = C_6H_5N(CH_2.CH_2.CH_2Cl)_2 + 2HBr.$$



4. Der oben erwähnten Bildung von Acridinen aus Acidylverbindungen des Diphenylamins entspricht die synthetische Darstellung von **δ-Methyl-** bezw. **δ-Phenylacridin** bei der Einwirkung von Acetonitril bezw. Benzonitril auf Diphenylamin.

Als beständige Zwischenproducte der Reaction bilden sich die Amidine $(C_6H_5)_2N.C(CH_3)=NH$ und $(C_6H_5)_2N.C(C_6H_5)=NH$, welche unter Abspaltung der Imidgruppe und je eines Wasserstoffatoms der beiden Benzolkerne des Diphenylamins Condensation erleiden:



5. Mannigfaltig und interessant sind die Condensationen, welche durch die Einwirkung von Nitrosoderivaten aromatischer Amine, Phenole oder tertiärer Amidophenole auf Phenole, Phenolsäuren und aromatische Amine hervorgerufen werden.

Die Condensationen, welche meist ziemlich leicht verlaufen, gehen unter Oxydation vor sich; als oxydirendes Agens wirkt ein Ueberschuss des Nitrosokörpers, welcher dadurch zu der entsprechenden Amidoverbindung reducirt wird. Beispielsweise geht das vielfach verwendete p-Nitrosodimethylanilin $NO.C_6H_4.N(CH_3)_2$, soweit es nicht an der Bildung der Condensationsproducte theilnimmt, in unsymmetrisches Dimethyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ über.

Die Einwirkung von Nitrosokörpern auf Phenole und Phenolsäuren führt zu Oxazinen. Die meist schon beim Erwärmen der mit Säure versetzten wässrigen Lösungen der Componenten sich vollziehende Reaction verläuft unter Eingreifen des Stickstoffatoms der Nitrosogruppe in eine der zu einer Hydroxylgruppe des Phenols (Phenolsäure) in Orthostellung befindlichen Methenylgruppe des Benzolkerns, gleichzeitig tritt die Phenolhydroxylgruppe mit der zum eingreifenden Stickstoffatom des Nitrosokörpers in Orthostellung stehenden Methenylgruppe in Verbindung:

β-Naphtol und Nitrosodimethylanilin reagiren so beim Erhitzen ihrer Eisessiglösung unter Bildung von Meldolas Blau; Gallussäure und Nitrosodimethylanilin unter Bildung von Gallocyanin:

$$HCl.(CH_3)_2N.C_6H_3\begin{matrix}H\\NO\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix}C_{10}H_6 + O =$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}N=C_6H_3\begin{matrix}O\\N\end{matrix}C_{10}H_6 + 2H_2O.$$

$$HCl.(CH_3)_2N.C_6H_3\begin{matrix}H\\NO\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix}C_6H\begin{matrix}(OH)_2\\COOH\end{matrix} + O =$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}N=C_6H_3\begin{matrix}O\\N\end{matrix}C_6H\begin{matrix}(OH)_2\\COOH\end{matrix} + 2H_2O.$$

In ähnlicher Weise vollzieht sich die Reaction, wenn ein tertiäres Nitroso-amidophenol, in welchem die Nitroso- und die Hydroxylgruppe in Orthostellung stehen, mit aromatischen Aminen in Reaction tritt:

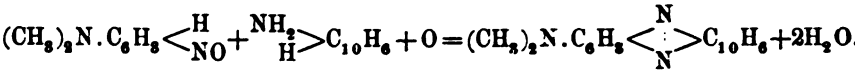
$$HCl(CH_3)_2N.C_6H_3\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix} + C_{10}H_7.NHC_6H_5 + O =$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}N=C_6H_3\begin{matrix}O\\N\end{matrix}C_{10}H_5NHC_6H_5 + 2H_2O.$$

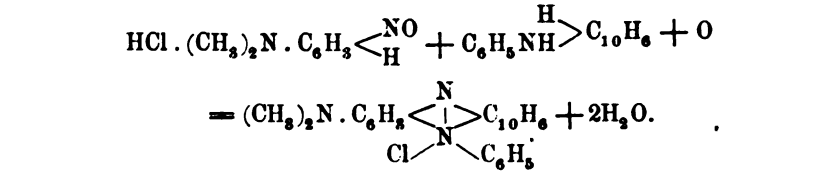
In analoger Weise wird Resorufin beim Erhitzen der concentrirt schwefelsauren Lösung von Nitrosophenol und Resorcin erhalten:

$$OH.C_6H_3\begin{matrix}H\\NO\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix}C_6H_3.OH + O = OH.C_6H_3\begin{matrix}O\\N\end{matrix}C_6H_3=O + 2H_2O.$$

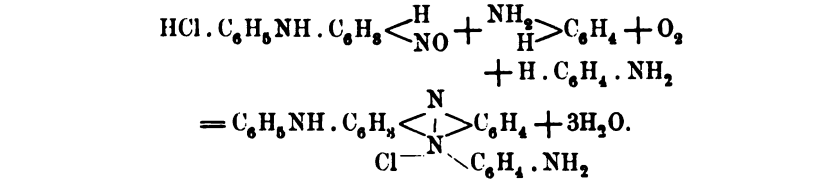
Die Umsetzung zwischen Nitrosodimethylanilin und primären aromatischen Aminen führt, wenn die p-Stellung zur Amidogruppe der letzteren substituirt ist, wie im β-Naphtylamin, zu amidirten Azinen (Eurhodinen).



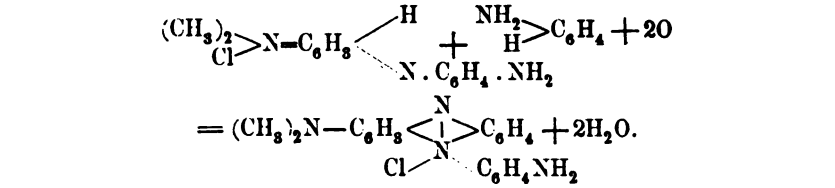
Wendet man an Stelle der primären Amine secundäre (mit besetzter Parastellung) an, so entstehen Safranine:



Erhitzt man eine Lösung eines (HCl)-Nitrosokörpers mit 2 Molecülen eines primären Monamins mit freier Parastellung, so werden ebenfalls Safranine gebildet. Beispielsweise entsteht aus Nitrosodiphenylamin und Anilin Phenylsafranin:

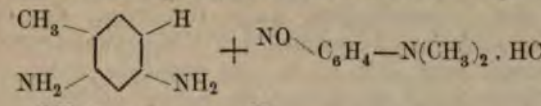


Diese zu Eurhodinen und Safraninen führenden Synthesen verlaufen vermuthlich sämmtlich unter primärer Bildung von Indaminen. Zweifellos ist dieser Verlauf für die Bildung der Safranine aus Nitrosokörpern und zwei Molecülen eines primären Monamins dadurch nachgewiesen, dass man dieselben Verbindungen auch durch gemeinsame Oxydation eines Gemenges des aus dem Nitrosokörper und einem Molecül des primären Amins entstehenden Indamins mit einem zweiten Aminmolecül dargestellt hat. Beispielsweise entsteht Dimethylphenosafranin beim Behandeln der Lösung des aus Nitrosodimethylanilin und Anilin (zweckmässiger durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin $(CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2$) entstehenden Indamins $^{(CH_3)_2}_{Cl}\!>\!N\!=\!C_6H_4\!=\!NC_6H_4.NH_2$ mit essigsaurem Anilin und Kaliumbichromat:



Auf aromatische Metadiamine wirkt Nitrosodimethylanilin unter Bildung von Toluylenblau und analogen Indaminen, in welchen das der Nitrosogruppe entstammende, die Benzolkerne verbindende Stickstoffatom die

Orthostellung zu einer Amidogruppe des Metadiamins einnimmt: Toluylenblau wird so aus Metatoluylendiamin und Nitrosodimethylanilin gebildet:



Beim Kochen mit Wasser verwandeln sich diese Indamine unter Oxydation in Eurhodine, indem die in Orthostellung befindliche Amidogruppe in den zweiten Benzolkern eingreift. Diese Umwandlung vollzieht sich unter Oxydation; als oxydirendes Agens wirkt überschüssiges Indamin (welches dadurch in seine Leukoverbindung verwandelt wird), oder wenn man die Bildung des Toluylenblaus und seine Verwandlung in Eurhodin in einem Process vereinigt und einen Ueberschuss von Nitrosodimethylanilin verwendet, der Ueberschuss des letzteren, das, wie vorher erörtert, dadurch zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt wird.

Lässt man statt der freien Metadiamine Alkyl- oder Phenylsubstitutionsproducte derselben wie $C_6H_4<^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5}$ mit Nitrosodimethylanilin in Reaction treten, so entstehen Induline.

Aus dem angeführten Diphenylmetaphenylendiamin z. B. entsteht (in alkoholisch-salzsaurer Lösung) Indazin im Sinne der Gleichung:

$$(CH_3)_2N.C_6H_3<^{NO}_{H} + C_6H_5NH>^{H}C_6H_3-NHC_6H_5 + O$$

$$= (CH_3)_2N.C_6H_3<^{N}_{N(C_6H_5)}>C_6H_3=NC_6H_5 + 2H_2O.$$

Beim Erhitzen eines Gemenges primärer aromatischer Basen und der salzsauren Salze derselben mit einer Reihe von aromatischen Nitrosokörpern oder beim Erhitzen der Eisessiglösung der Basen mit den Nitrosoverbindungen werden Chinonanilide wie Azophenin, Azotolin, Anilidonaphtochinonanil etc. gebildet. Diese Umsetzung verläuft, wie die meisten der vorher besprochenen unter dem oxydirenden Einfluss überschüssiger Nitrosoverbindung. Die entstandenen Chinonkörper bilden beim stärkeren Erhitzen mit aromatischen Basen Induline. Die Synthese der letzteren verläuft vielleicht in folgender Weise:

$$C_6H_5N=C_{10}H_5<^{NH}_{NHC_6H_5} \text{ (Anilidonaphtochinonimid)} + C_{10}H_7NH_2 =$$

$$C_6H_5N=C_{10}H_5<^{N}_{N(C_6H_5)}>C_{10}H_6 + NH_3 + H_2.$$

β-Phenylnaphtylnitrosamin $C_{10}H_6<^{NO(\alpha)}_{NHC_6H_5(\beta)}$ condensirt sich unter der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure zu α-β-Naphtophenazin:

$$C_{10}H_6<^{NO}_{NH}>^{H}C_6H_4 = C_{10}H_6<^{N}_{N}>C_6H_4 + H_2O.$$

Analogien zu dieser Synthese sind nicht bekannt.

6. In ähnlicher Weise wie die Nitrosokörper reagiren **Chinonchlorimid** und **Chinondichlorimid**. Die Reactionen des ersteren verlaufen wie bei den Nitrosokörpern unter Oxydation, die des letzteren beruhen auf einer einfachen Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Chinonchlorimid setzt sich z. B. mit Resorcin unter gleichzeitiger Bildung von p-Amidophenol (als Reductionsproduct) zu **Resorufin** um:

$$O=C_6H_3\begin{cases}H\\NCl\end{cases} + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\!>C_6H_3.OH + O$$

$$+ OH.C_6H_3\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!>C_6H_3=O + H_2O + HCl.$$

Chinondichlorimid ist mit Phenolen und primären aromatischen Aminen mit besetzter Parastellung und mit Metadiaminen condensirt worden. Im ersteren Falle entstehen **Phenoxazine**, in den letzteren **Eurhodine**. Beispielsweise wird mit β-Naphtol die Stammsubstanz von Meldola's Blau, mit β-Naphtylamin Dimethylamidophenonaphtazin, mit m-Phenylendiamin symmetrisches Diamidophenazin gebildet, z. B.

$$ClN=C_6H_3\begin{cases}H\\NCl\end{cases} + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\!>C_{10}H_6 = 2HCl + C_{10}H_6\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!>C_6H_3=NH.$$

7. Den besprochenen Condensationen der aromatischen Nitrosokörper ähneln die zum Theil freiwillig unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs, zum Theil bei der Einwirkung gelinde wirkender Oxydationsmittel vor sich gehenden Condensationen der Orthodiamine unter einander. Die Reactionen finden innerhalb eines oder zweier Molecüle desselben Körpers statt. Sie vollziehen sich unter Abspaltung von Wasserstoff, welcher durch den zugeführten Sauerstoff zu Wasser oxydirt wird.

So vereinigen sich 2 Molecüle eines Orthodiamins zu einem **Eurhodin**.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>C_6H_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 3O = C_6H_4\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\!>C_6H_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 3H_2O.$$

Azophenin bildet beim Erhitzen Fluorindin

$$\begin{matrix}C_6H_5NH\\H.C_6H_4.N\end{matrix}\!>C_6H_2\begin{matrix}=N.C_6H_4H\\NHC_6H_5\end{matrix}$$

$$+ O_2 = C_6H_4\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N\end{matrix}\!>C_6H_2\begin{matrix}=N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\!>C_6H_4 + 2H_2O.$$

Aus Tri- und Tetranilidonaphtalin entstehen bei der Einwirkung von Kaliumbichromat oder gelbem Quecksilberoxyd **Rosinduline**:

$$C_6H_5NH.C_{10}H_5\begin{cases}NHC_6H_4H\\NHC_6H_5\end{cases} + O = H_2O +$$

$$C_6H_5N=C_{10}H_5\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\!>C_6H_4.$$

8. Aus Amidoazokörpern sind **Azine, Safranine und Induline** erhalten worden.

Die Condensationen der Amidoazokörper beruhen wohl sämmtlich auf der **oxydirenden Wirkung** derselben, welche unter Reduction der Verbindungen selbst vor sich geht. Endproducte dieser Reductionen würden Ortho- bezw. Paradiamine und aromatische Monamine sein, von denen die letzteren, falls sie nicht mit den Condensationsproducten in Reaction treten, unter den Umsetzungsproducten auftreten.

So spalten sich z. B. die α-Azoverbindungen des durch aromatische Reste substituirten β-Naphtylamins wie

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=N.C_6H_4SO_3H\\NHC_6H_5\end{cases}$$ im Sinne der Formel

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=N.C_6H_4SO_3H\\NHC_6H_5\end{cases}+2H_2=C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\NHC_6H_5\end{cases}+NH_2.C_6H_4SO_3H.$$

Das an erster Stelle angeführte Spaltungsproduct tritt nicht in freiem Zustande auf, sondern bildet unter dem oxydirenden Einfluss der Azoverbindung ein intramoleculares Condensationsproduct, indem die nicht substituirte Amidogruppe in den aromatischen Substituenten des zweiten Amidrestes eingreift.

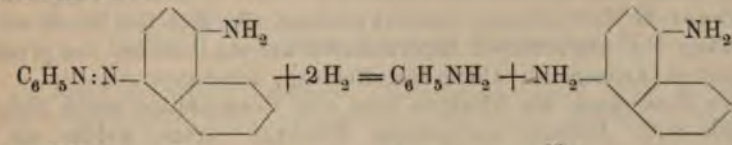
Im vorliegenden Falle bildet sich α-β-Naphtophenazin entsprechend der Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\NHC_6H_5\end{cases}+O_2=C_{10}H_6\begin{cases}N\\|\\N\end{cases}C_6H_4+2H_2O.$$

Aehnlich verläuft die Umsetzung, durch welche Orthoamidoazotoluol $C_7H_6\begin{cases}N:NC_7H_7\\NH_2\end{cases}$ beim Erhitzen mit einer Phenollösung von salzsaurem α-Naphtylamin in Amidonaphtotolazin verwandelt wird. Der Azokörper spaltet sich in Folge seiner eigenen oxydirenden Wirksamkeit in o-Toluylendiamin und Toluidin, von denen das erstere in folgender Weise mit α-Naphtylamin reagirt:

$$C_7H_6\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}+\begin{cases}H\\H\end{cases}C_{10}H_5.NH_2+3O=C_7H_6\begin{cases}N\\|\\N\end{cases}C_{10}H_5NH_2+3H_2O.$$

Wirken Para-Amidoazokörper auf o-Diamine, so entstehen Eurhodine. Hierbei wirken die Amidoazoverbindungen der Benzolreihe lediglich oxydirend ohne an der Bildung des Condensationsproductes theilzunehmen, während die weit reactionsfähigeren Azoverbindungen des α-Naphtylamins unter Bildung von Naphteurhodinen selbst in Reaction treten. Im ersteren Fall entspricht die Eurhodinbildung ganz den unter 7) besprochenen Oxydationen der o-Diamine, im letzteren Fall geht sie jedenfalls unter primärer Bildung eines aromatischen Monamins und von α-α-Naphtylendiamin vor sich, von denen das letztere mit dem Orthodiamin unter Ammoniakabspaltung in Reaction tritt:



$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\HH_2\end{cases}+\begin{cases}H\\NH_2\end{cases}C_{10}H_5.NH_2+2O=C_6H_4\begin{cases}N\\|\\N\end{cases}C_{10}H_5NH_2+NH_3+2H_2O.$$

Erhitzt man Paraamidoazokörper mit primären aromatischen Monaminen, so zersetzen sich die ersteren (sowohl Benzol- wie Naphtalinabkömmlinge) in Folge ihrer Oxydationswirkung wieder in ein Paradiamin und ein primäres

6. In ähnlicher Weise wie … chlorimid und Chinondichlor… laufen wie bei den Nitrosokörpern … beruhen auf einer einfachen Abspa…

Chinonchlorimid setzt sich … Bildung von p-Amidophenol als …

$$O{=}C_6H_4{<}\begin{matrix}H\\NCl\end{matrix}$$

$$+ OH.C_6H_4{<}\begin{matrix}O\\N\end{matrix}$$

Chinondichlorimid ist mit Ph… mit besetzter Parastellung und … ersteren Falle entstehen Pheno… Beispielsweise wird mit β-Naphtol … mit β-Naphtylamin Dimethylamid… symmetrisches Diamidophenazin …

$$ClN{=}C_6H_3{<}\begin{matrix}H\\NCl\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix}{>}C_…$$

7. Den besprochenen Cond… ähneln die zum Theil freiwillig … Theil bei der Einwirkung gelin… gehenden Condensationen der Ort… finden innerhalb eines oder zwei… vollziehen sich unter Abspaltung … geführten Sauerstoff zu Wasser …

So vereinigen sich 2 Molecü…

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}{>}C_6H_2{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Azophenin bildet beim Erhi…

$$C_6H_3NH_2$$
$$H.C_6H_3$$
$$+ O_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix}N(C_6H_3\\N\end{matrix}$$

Aus Tri- und Tetranilidona… Kaliumbichromat oder gelbem Q…

$$C_6H_5NH.C_{18}H_5$$

$$C_6H_5N{=}C_…$$

8. Aus Amidoazokörpern … erhalten worden.

Die Condensationen der A… der oxydirenden Wirkung … bindungen selbst vor sich geht… Ortho- bezw. Paradiamine und … letzteren, falls sie nicht mit de… unter den Umsetzungsproducten …

… geht unter dem oxydirenden Einfluss … welches in derselben Weise, wie es … Reactionen der Nitrosokörper geschildert … Safraninbildung in Reaction tritt. … mit einem Gemenge eines primären … werden Induline gebildet. Die … einer ganzen Reihe von Producten … wahrscheinlich auf ganz ähnlichen Principien … zerfällt der Amidoazokörper in ein … nicht recht aufgeklärter Weise entstehen … Oxydation stattfindenden Zusammen… …rer Spaltungsproducte die schon bei … Chinonanilide, wie Azophenin, welche … mit den entstandenen Basen die In…

… von Aldehyden, Ketonen und … Erhitzen mit Zinkchlorid oder alkoho… Die Reaction, die ziemlich allgemein … welche neben dem mit dem Stick… …des Aldehyd- etc.-restes eine Methyl… …sich unter Abspaltung von Ammoniak … bezw. Methylengruppe in den Benzolkern … gibt das Hydrazon des α-Tolylaldehyds … über:

$$= C_6H_4{<}\begin{matrix}C(C_6H_5\\NH\end{matrix}{>}CH + NH_3.$$

… einige Carbazolderivate beim Erhitzen … und der Ketohexahydrobenzoësäure …

… diesen Synthesen zeigt die unter Ab… …g von Phentriazin beim Erhitzen … concentrirten Mineralsäuren:

$$= C_6H_4{<}\begin{matrix}N{=}CH\\N{=}N\end{matrix} + C_6H_5NH_2 + CO_2.$$

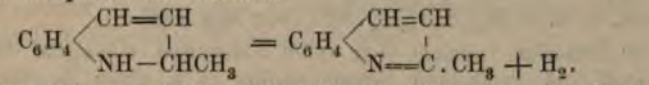
… noch nicht vollständig aufgeklärt ist … synthese. Die Reaction beruht auf der … säuren auf ein Gemenge von primären … Ketonen, Diketonen etc.

… gibt eine Condensation zweier Molecüle … Aldehyde voraus, welche mit der … Reaction treten. Die so entstehenden … $CH{-}CH{=}CHCH_3$ (aus Acetaldehyd und … direct in Dihydrochinolinderivate um,

$$= C_6H_4{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\NH{-}CH.CH_3\end{matrix}$$

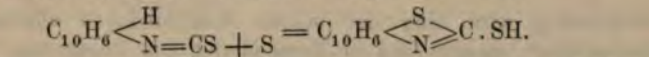
CH_3

Die erhaltenen Verbindungen gehen, da die Dihydroproducte sechsgliedriger Stickstoffringe, wie es schon öfter betont wurde, nur ausnahmsweise beständig sind, unter Wasserstoffsabpaltung spontan in normale Chinoline über, neben welchen durch die Reductionswirkung des abgespaltenen Wasserstoffs zuweilen Tetrahydroproducte auftreten. Die Bildung der normalen Verbindungen entspricht der Formel:

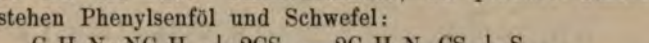


11. In einer Reihe von Fällen erfolgt die Ringbildung bei der Einwirkung von Schwefel, der entweder unter directer Addition oder unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff oder Wasser in den Condensationsring tritt.

Directe Addition eines Schwefelatoms findet statt beim Erhitzen aromatischer Senföle mit Schwefel in Röhren auf 250—260°. Die zu Thiobenzthiazolen führende Reaction verläuft in folgender Weise:

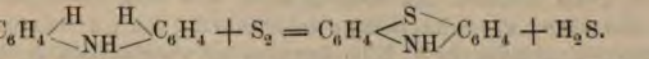


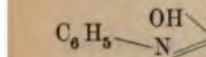
Aehnlich erhält man beim Erhitzen von Azobenzol mit Schwefelkohlenstoff auf 260—270° Thiobenzthiazol; als primäre Umsetzungsproducte entstehen Phenylsenföl und Schwefel:

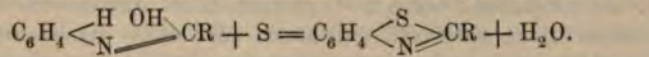


welche im Sinne der obigen Gleichung zu dem schwefelhaltigen Ring zusammentreten.

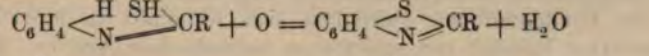
Unter Aspaltung von H_2S verläuft die Bildung von Thiodiphenylamin und seiner Homologen beim Erhitzen von secundären aromatischen Aminen, wie Diphenylamin und β-Dinaphtylamin mit Schwefel (Chlorschwefel etc.) auf 200—250°. Thiodiphenylamin entsteht so aus Diphenylamin in folgender Weise:

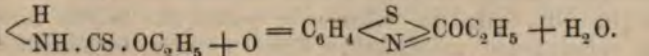


Kocht man Säureanilide, die hierbei in ihren tautomeren Formen wie  reagiren, mit Schwefel, so ersetzt der letztere die Hydroxylgruppe des Säurerestes und ein Wasserstoffatom des Benzolkerns. Unter Austritt von Wasser entstehen Benzthiazole nach folgender Gleichung:



In ähnlicher Weise vollziehen sich die gleichfalls unter Austritt von Wasser verlaufenden Bildungsweisen von Benzthiazol und seinen Homologen bei der Oxydation von Thioaniliden wie $C_6H_5N{=}CR{-}SH$ (tautomere Form) mit Ferricyankalium und von Aethoxybenzthiazol bei der Oxydation von Phenylthiourethan:





Bei Gegenwart von Oxydationsmitteln kann auch Schwefelwasserstoff zur Bildung schwefelhaltiger Condensationsringe führen.

Dies geschieht bei der Lauth'schen Synthese der Farbstoffe der Methylenblaugruppe, welche bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln (wie Eisenchlorid) auf die schwefelwasserstoffhaltige saure Lösung eines Paradiamins wie $NH_2 . C_6H_4 . NH_2$ oder seiner einseitig alkylirten Substitutions producte, z. B. $(CH_3)_2N . C_6H_4 . NH_2$ vor sich geht.

Die Reaction vollzieht sich unter Eingreifen eines aus dem Schwefelwasserstoff frei gemachten Schwefelatoms in je einen zu einer nicht substituirten Amidogruppe in Orthostellung befindlichen Methenylrest zweier Diaminmolecüle, z. B.

$$_{(5)}(CH_3)_2N . C_6H_3 < {}^{H_{(1)}}_{NH_{2(2)}} + H_2S + {}^{(1)H}_{(2)NH_2} > C_6H_3 . N(CH_3)_{2(5)} + O_2$$

$$= (CH_3)_2N . C_6H_3 < {}^{S}_{NH_2} \quad {}^{S}_{NH_2} > C_6H_3 . N(CH_3)_2 + 2H_2O.$$

Gleichzeitig wird eine der beiden Amidogruppen abgespalten. Als Reactionsproduct entsteht ein in Parastellung zur Imidgruppe substituirtes Thiodiphenylamin, welches unter dem weiteren Einfluss des Oxydationsmittels und der Säure in einen Methylenblaufarbstoff übergeht.

$$(CH_3)_2N . C_6H_3 < {}^{S}_{NH_2} \quad {}^{S}_{NH_2} > C_6H_3N(CH_3)_2 + HCl + O$$

$$= {}^{(CH_3)_2}_{Cl} > N = C_6H_3 < {}^{S}_{N} > C_6H_3 . N(CH_3)_2 + H_2O + NH_3.$$

Auf ähnlichen Principien beruht der Verlauf der synthetischen Darstellung derartiger Farbstoffe bei der Oxydation einer mit unterschwefligsaurem Natrium versetzten sauren Lösung eines Paradiamins und eines Monamins (s. Thiazine).

13. Beim Erhitzen mit Kupferpulver wird dem Thiodiphenylamin und seinen Homologen das Schwefelatom unter Bildung von Carbazolen entzogen; aus Thio-β-dinaphtylamin ist beim Erhitzen mit oberflächlich oxydirtem Kupfer unter Ersatz des Schwefels durch ein Sauerstoffatom β-Naphtoxazin erhalten worden.

γ) Eine Reihe von Condensationen vollzieht sich unter Abspaltung von Substituenten des Benzolkerns und zwar vorzugsweise von Amido- und Hydroxylgruppen, seltener von Halogenatomen oder Nitrogruppen.

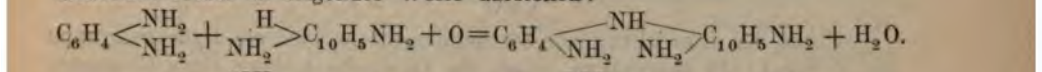
1. Die Abspaltung von Amidogruppen findet vorzugsweise bei Synthesen statt, welche unter spontaner Oxydation, oder unter der Einwirkung künstlicher Oxydationsmittel oder dem oxydirenden Einfluss der Luft vor sich gehen.

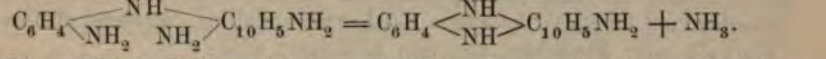
Solche unter Ammoniakabspaltung verlaufenden Synthesen sind bereits im Vorstehenden mehrfach erwähnt worden, so bei der Bildung von Eurhodinen aus α-Benzolazo-α-naphtylamin und o-Diaminen, bei der Indulinbildung aus Amidoazokörpern und der Bildung von Methylenblaufarbstoffen aus Paradiaminen, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid.

Die Condensationen vollziehen sich jedenfalls in allen Fällen unter intermediärer Bildung von secundären aromatischen Aminen, wie Diphenylamin $C_6H_5 . NH . C_6H_5$, in welchen in jedem der beiden durch die Imidgruppe verbundenen aromatischen Reste je eine Orthostellung zu dieser

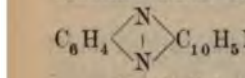
Imidgruppe durch Ammoniakreste substituirt ist. Diese Zwischenproducte spalten im weiteren Verlauf der Synthesen unter der Einwirkung der Hitze oder von Salzsäure eine Amidogruppe und zugleich ein Wasserstoffatom der zweiten als Ammoniak ab; der Rest der letzteren greift in den durch den Austritt des Ammoniakrestes freiwerdenden Platz des zweiten Benzolkerns.

Für die Umsetzung zwischen o-Phenylendiamin und dem in der Eurhodinsynthese intermediär entstehenden α-α-Naphtylendiamin würde sich dieser Reactionsverlauf in folgender Weise darstellen:



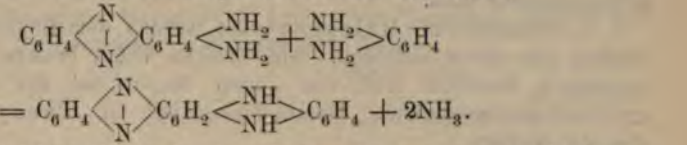


Die gebildete Hydroverbindung wird hier ebenso wie bei den Methylenblaufarbstoffen sofort in das entsprechende normale Product, hier

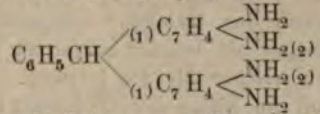


verwandelt.

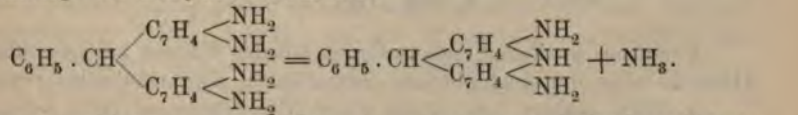
In ähnlicher Weise bildet sich Homofluorindin beim Erhitzen von salzsaurem Diamidophenazin mit o-Phenylendiamin auf 200 – 210°.



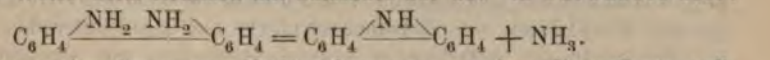
Einige in gleicher Weise in den Orthostellungen zum verbindenden Methankohlenstoff amidirte Triphenylmethanderivate wie



erleiden beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° eine analoge Condensation unter Bildung von Dihydroacridinen:

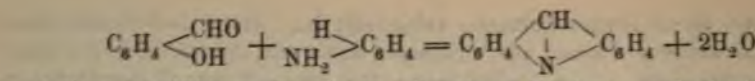


Diamidoverbindungen des Diphenyls und seiner Substitutionsproducte, deren Amidogruppen die Orthostellungen zur Diphenylbindung einnehmen, gehen in gleicher Weise beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Carbazole über:

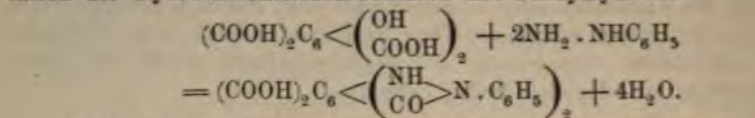


2. Unter Abspaltung von Hydroxylgruppen aus dem Benzolkern vollziehen sich die bereits bei den Umsetzungen der o-Diamine, o-Amidophenole und o-Amidothiophenole besprochenen Bildungsweisen des Phenazins, Phenoxazins und Thiodiphenylamins aus Brenzcatechin und den genannten Amidoverbindungen.

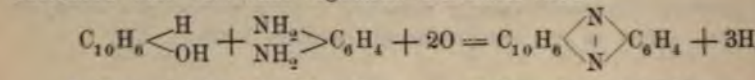
Einen ganz analogen Verlauf nimmt die Synthese des Acridins beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Anilin und $ZnCl_2$:



und die unter Bildung eines Indazolartigen Products verlaufende Condensation der Hydrochinontetracarbonsäure mit Phenylhydrazin:



Unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln wird die Hydroxylgruppe des β-Naphtols abgespalten, wenn die alkalische Lösung eines Gemenges desselben mit einem Orthodiamin mit Ferricyankalium, Wasserstoffsuperoxyd, Chlorkalk oder ähnlichen Agentien behandelt wird:

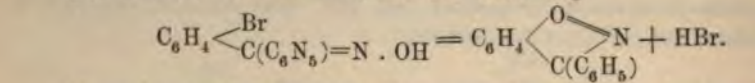


3. Eine gleichzeitige Abspaltung von Hydroxyl- und Amidogruppen findet bei der Bildung des Triphendioxazins durch Oxydation des o-Amidophenols und beim Erhitzen eines Gemenges von Diamidoresorcinsulfat mit o-Amidophenol statt.

4. Substituirende Halogenatome werden dem Benzolkern unter Ringbildung nur selten entzogen. Die einzigen sicher bekannten Beispiele einer derartigen Reaction sind von Victor Meyer bei der Umwandlung der ortho-halogensubstituirten Benzophenonoxime in Phenylindoxazen beobachtet worden.

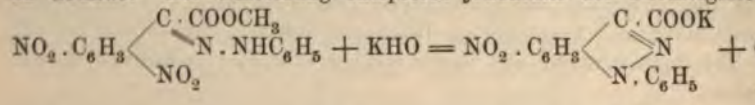
Die Umsetzung erfolgt unter Abspaltung von Halogenwasserstoff beim Kochen der Oxime mit Alkalien. Sie vollzieht sich der bekannten relativen Reactionsfähigkeit der Halogene entsprechend bei dem o-Chlorbenzophenonoxim schwieriger als bei der bromirten Verbindung, o-Jodbenzophenonoxim reagirt noch leichter als die letztere.

Der Process verläuft im Sinne der Gleichung:



Versuche, analoge Condensationen mit den Oximen halogen substituirter Aldehyde oder der Acetophenone auszuführen, sind resultatlos verlaufen.

5. Eine analoge Abspaltung einer Nitrogruppe ist beim o-Nitrobenzophenonoxim beobachtet worden, welches unter Abspaltung von salpetriger Säure ebenfalls in Phenylindoxazen übergeht. Ein ganz ähnlicher Vorgang liegt wahrscheinlich der Bildung von Nitrophenylisindazolcarbonsäure bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf o-p-Dinitrophenylessigester und Behandeln der entstehenden Hydrazinverbindung mit alkoholischem Kali zu Grunde. Die Umsetzung entspricht jedenfalls der Formelgleichung



Ein hervorragendes Interesse ist stets denjenigen Reactionen entgegengebracht worden, durch welche fünfgliedrige Condensationsringe in sechsgliedrige und umgekehrt sechsgliedrige in fünfgliedrige umgewandelt worden sind. Die unter Einfügung eines Kohlenstoffatoms in den Condensationskern verlaufenden Bildungsweisen sechsgliedriger Ringe beschränken sich auf die Entstehung einiger Chinolinderivate aus Indol und seinen Homologen und aus Isatin; durch partiellen Abbau der sechsgliedrigen Ringe sind Indol, Isatin, einige Derivate des letztern, Isoindol und Carbazole erhalten worden.

Zu der ersten Gruppe von Umsetzungen gehört die Bildung von Trimethyldihydrochinolin beim anhaltenden Erhitzen von Indol, Methylketol, Skatol oder β-γ-Dimethylindol mit Methyljodid und Holzgeist auf 100°; ein analoges Naphtochinolinderivat entsteht in gleicher Weise beim Erhitzen von Dimethyl-β-naphtindol mit Methyljodid und Holzgeist.

Diesen Synthesen sehr ähnlich ist der Verlauf der Einwirkung von Chloroform oder Bromoform auf die mit Natriumalkoholat versetzten (kalten) alkoholischen Lösungen von Methylketol und Skatol, welche zu γ-Chlor- bezw. Bromchinaldin oder -lepidin führen; ein Methylchinolin soll sich beim Erhitzen von Methylketol mit concentrirter HCl auf 220—230° bilden.

Isatin geht bei der Einwirkung von Aceton und Natronlauge (nach Friedländer) in Chinaldin-δ-carbonsäure über. Die Reaction vollzieht sich unter Aufspaltung des Isatinringes in folgender Weise:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,COOH\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\|\\CO-CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}C(COOH):CH\\|\\N=\!=\!=C\,.\,CH_3\end{cases} + 2H_2O.$$

Aus alkylirten Isatinen einerseits und höheren Acetonen (z. B. Acetophenon) andrerseits sind Homologe dieser Säure erhalten worden.

Dagegen sind eine Anzahl energisch wirkender Agentien befähigt, die sechsgliedrigen Chinolinderivate unter Abspaltung eines kohlenstoffhaltigen Gliedes des Condensationsringes in fünfgliedrige Indolkörper zu verwandeln.

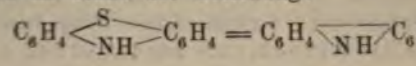
So geht Carbostyril beim Schmelzen mit Kali in Indol, bei der Oxydation mit MnO_4K in Isatin, m-Chlorchinolinmethylchlorid durch MnO_4K in Methyl-ps-chlorisatin über.

Einige weitere unter Abbau sechsgliedriger Ringe verlaufende Bildungsweisen indolartiger Körper beruhen auf der Abspaltung von Stickstoff oder Schwefel. Der erstere tritt in Form von Ammoniak aus, der letztere vereinigt sich direct mit dem zum Entschwefeln verwendeten Metall.

So entsteht Indol bei der Oxydation von Aethylenphenylendiamin (Tetrahydrochinoxalin) und Erhitzen des Products mit Zinkstaub, Dihydroisoindol $C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}NH$ beim Behandeln von Chlorphtalazin $C_6H_4\begin{cases}CH=N\\|\\CCl=N\end{cases}$ mit Zink und Salzsäure, Phtalanil $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N\,.\,C_6H_5$ bereits beim anhaltenden Kochen von Phenylphtalazon $C_6H_4\begin{cases}CH=N\\|\\CO-N\,.\,C_6H_5\end{cases}$.

In ähnlicher Weise werden bei der Einwirkung von starken Reductionsmitteln aus Phtalazon und Phenylphtalazon die sauerstoffhaltigen fünfgliedrigen Ringe Phtalimidin und Phenylphtalimidin erhalten.

Durch Entschwefelung gelangt man von Thiodiphenylamin und seinen Homologen zu Carbazolen. Die Abspaltung vollzieht sich beim Erhitzen der Verbindungen mit Kupferpulver. Aus Thiodiphenylamin wird z. B. Carbazol erhalten im Sinne der Gleichung:



Allgemeines über die Eigenschaften der stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte.

Die hier angefügte kurze Uebersicht über die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte, ihre Umsetzungen, Zersetzungsreactionen und ihre technische Verwendung beschränkt sich im Wesentlichen auf die Betrachtung der Verbindungen mit fünf- bezw. sechsgliedrigen Condensationsringen.

Die viergliedrigen und diejenigen Ringe, deren Condensationskern aus mehr als sechs Gliedern besteht, sind ihrer geringen Anzahl wegen dieser Uebersicht nicht angereiht und werden im folgenden speciellen Theil im Zusammenhang besprochen werden.

a) Physikalische Eigenschaften und chemischer Charakter.

Die normalen Orthocondensationsproducte, d. h. diejenigen, welche unter Ausschluss dreifacher Bindungen eine möglichst geringe Anzahl von Wasserstoffatomen an die ringbildenden Glieder binden, zeigen im Allgemeinen das Bestreben, feste krystallinische Verbindungen zu bilden.

Flüssige Verbindungen sind nur in der Indol- und der Chinolinreihe häufiger. In der ersteren sind das vorzugsweise die am Stickstoffatom alkylirten Verbindungen und eine Anzahl von β-Naphtindolen, unter den letzteren das Chinolin selbst und die meisten seiner alkylsubstituirten Homologen. Eine unverkennbare Neigung zur Bildung öliger Verbindungen zeigen auch viele in γ-Stellung alkylirte Imidazole. Die durch andere als Kohlenwasserstoffreste substituirten Derivate sind mit verhältnissmässig wenigen Ausnahmen, welche vorzugsweise unter den Halogenchinolinen zu finden sind, fest und krystallinisch.

Eine grosse Anzahl der nicht substituirten Condensationsproducte und ihrer durch eintretende Kohlenwasserstoffreste entstandenen Homologen destilliren oder sublimiren unzersetzt.

Die Beständigkeit gegen höhere Temperaturen bleibt in den halogensubstituirten Verbindungen zum Theil bewahrt, nimmt dagegen in den durch Hydroxyl- oder Hydrosulfidgruppen substituirten und noch mehr in denjenigen Verbindungen ab, welche die Gruppen CO und CS enthalten.

Die Carboxylderivate der Verbindungen spalten bei höherer Temperatur meist die Carboxylgruppe in Form von CO_2 ab; Diazocarbon- und -sulfosäuren explodiren beim Erhitzen und durch Schlag.

Die Mehrzahl der Condensationsproducte ist in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln meist leichter löslich.

Dem chemischen Charakter nach zeigen die Verbindungen mit sechsgliedrigem Condensationsring in weit höherem Maasse basische Eigenschaften als diejenigen mit fünfgliedrigem Stickstoffring.

Von Verbindungen, deren Condensationsring nur von Kohlenwasserstoffresten, Imidogruppen, Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen gebildet wird, und den Homologen derselben, besitzen in der Reihe der Verbindungen mit fünfgliedrigem Condensationsring nur die Imidazole stark basische Eigenschaften. Alle übrigen Gruppen dieser Reihe bilden entweder Salze, welche durch viel Wasser zerlegt werden, oder sie sind wie die Pseudoazimide $R''\left\langle\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}\right\rangle NX$ gegen Mineralsäuren indifferent bezw. werden sie wie Indol beim Erwärmen mit denselben verharzt.

Ein so ausgesprochener Mangel an Basicität ist in der Reihe der Verbindungen mit sechsgliedrigem Condensationsring abgesehen von den kaum als wahre Condensationsringe zu betrachtenden Diazosulfosäuren und den Verbindungen der Form $R''\left\langle\begin{matrix}N-O\\ |\quad\ |\\ N-O\end{matrix}\right.$ nur bei dem schwefelhaltigen Thiodiphenylamin und seinen Homologen zu finden, welche nur in concentrirter Schwefelsäure löslich sind.

Alle übrigen Stammformen und Homologen dieser Abtheilung von Condensationsproducten bilden mit Mineralsäuren Salze, von denen die der einfacher zusammengesetzten in den meisten Fällen durch Wasser nicht zersetzt werden.

Als allgemeine Regel ist für beide Reihen von Verbindungen zu constatiren, dass die Anhäufung von substituirenden Alkylen die Basicität des Molecüls erhöht, die von aromatischen Resten dieselbe erniedrigt. In analoger Weise treten die basischen Eigenschaften auffallend zurück, wenn der Condensationsring die Verbindung zwischen zwei seitlichen aromatischen Kernen vermittelt.

Hieraus erklärt es sich, dass das gegen Mineralsäuren fast indifferente Indol in seinen alkylirten Homologen etwas verstärktere Basicität zeigt, indem die letzteren in concentrirten Mineralsäuren ohne Verharzung löslich sind und aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert ausgefällt werden können, dass ferner die phenylsubstituirten Indazole sich nur in concentrirten Säuren zu Salzen lösen, während die alkylirten Homologen und die Stammform bereits von verdünnten Säuren aufgenommen werden, und dass in der Reihe der sechsgliedrigen Condensationsringe die phenylsubstituirten Chinoxaline z. B. weit weniger beständige Salze bilden, als ihre aliphatischen Homologen. Der an letzter Stelle angeführte Grund der Abnahme von basischen Eigenschaften zeigt sich bei den fünfgliedrigen Condensationsringen im Verhältniss des Indols $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ NH\end{matrix}\right\rangle CH$ zum Carbazol $C_6H_4\overline{\diagdown NH \diagup}C_6H_4$, dessen Basicität so herabgesetzt ist, dass sogar die in der Indolgruppe stets be-

ständigen Pikrate beim Carbazol und seinen Homologen durch Wasser zersetzt werden. Besonders deutlich treten diese Verhältnisse bei den Verbindungen mit sechsgliedrigem Condensationsring hervor, bei denen z. B. Chinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ \vert\\ N{=}CH\end{matrix}\right.$, Naphtochinolin $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ \vert\\ N{=}CH\end{matrix}\right.$, Isochinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ \vert\\ CH{=}N\end{matrix}\right.$, Chinoxalin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}CH\\ \vert\\ N{=}CH\end{matrix}\right.$ und wahrscheinlich auch Cinnolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ \vert\\ N{=}N\end{matrix}\right.$ starke, sehr beständige Salze bildende Basen darstellen, während die ihnen entsprechenden Verbindungen Acridin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \vert\\ N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, Chrysidin $C_{10}H_6\langle\overline{N{=}CH}\rangle C_6H_4$, Phenanthridin $C_6H_4\langle\overline{CH{=}N}\rangle C_6H_4$, Phenazin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ \vert\\ N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ und Phenazon $C_6H_4\langle\overline{N{=}N}\rangle C_6H_4$ für sich und in ihren Homologen weit weniger beständige Salze bilden, welche zum grösseren Theil bereits durch kaltes, in einigen Fällen (Acridin) durch kochendes Wasser zerlegt werden.

Verbindungen, welche den Ammoniumhydroxyden analog constituirt sind und in ihrem Condensationsring ein mit einer Hydroxylgruppe verbundenes fünfwerthiges Stickstoffatom enthalten, sind stets starke Basen, auch dann, wenn der Condensationsring zwei aromatische Reste verbindet.

Zuweilen sind, wie schon vorher angedeutet wurde, die pikrinsauren Salze beständiger als die mit Mineralsäuren gebildeten, in der Gruppe der Indole und Carbazole sind sie meist allein in krystallisirtem Zustande isolirt worden.

Vielfach verbinden sich die mit Mineralsäuren gebildeten Salze mit den Salzen einiger Schwermetalle, vorzugsweise mit Platin- und Goldchlorid zu Doppelsalzen, welche meist leichter krystallisiren und eine grössere Beständigkeit besitzen als die einfachen Salze.

Bei den Azinen und den Azoniumbasen zeichnen sich die Nitrate durch Schwerlöslichkeit vor den übrigen Salzen aus.

Saure Eigenschaften sind unter den nicht durch negative Atome oder Gruppen substituirten Condensationsproducten äusserst selten. Sie sind vorzugsweise bei den im Condensationsring nicht substituirten Azimiden, wie $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}\right\rangle N$ constatirt worden, welche sich in verdünnten Alkalien zu krystallisirbaren Salzen lösen, die allerdings durch reines Wasser theilweis zersetzt werden. Die Acidität der Verbindungen wird durch die dem negativen Phenylrest und dem Atomcomplex $N{=}N$ benachbarte Imidgruppe bedingt, sie verschwindet daher, wenn, wie in den γ-substituirten Derivaten z. B. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(C_2H_5)\\ N\end{matrix}\right\rangle N$ das reactionsfähige Wasserstoffatom durch andere Reste ersetzt ist.

Die Zusammensetzung des den Azimiden ganz ähnlich constituirten Phenmethyltetrazins $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\text{———}N\\ \|\\ N(CH_3)\text{—}N\end{matrix}\right.$ verursacht auch bei dieser Verbindung saure Eigenschaften, welche aber, in Folge des stärkeren basischen Einflusses des sechsgliedrigen Condensationskerns geringer sind als die der Azimide.

Das Tetrazin löst sich in heissen, concentrirten Alkalien, die vermuthlich gebildeten Salze sind indess so wenig beständig, dass die Verbindung aus den Lösungen beim Erkalten in freiem Zustand auskrystallisirt.

Auf denselben Principien beruht die, allerdings sehr schwache Acidität des Carbazols, dessen Imidgruppe, veranlasst durch ihre Stellung zwischen 2 (negativen) Phenylresten, beim Erhitzen mit Aetzkali auf 220 – 240° durch ein Atom Kalium substituirt wird.

Diejenigen Verbindungen, deren Condensationsring eine oder mehrere Ketogruppen (neben freien Imidgruppen) enthält, z. B. Oxindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CO$, Phtalimid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$, Ketophenmorpholin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\text{—}CH_2\\ |\\ NH\text{—}CO\end{matrix}\right.$ und die tautomeren Ketoderivate hydroxylirter Condensationsproducte wie Ketohydro- und -tetrahydrochinazolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\text{—}NH\\ |\\ N{=}CH\end{matrix}\right.$ und $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\text{—}NH\\ |\\ NH\text{—}CO\end{matrix}\right.$ besitzen im Vergleich zu den oben besprochenen Verbindungen abgeschwächt basische neben mehr oder minder stark ausgeprägt sauren Eigenschaften. Die Basicität verschwindet fast vollständig bei denjenigen Verbindungen, welche zwei Ketogruppen oder ausser einer Ketogruppe noch einen zweiten stark negativen Rest in demselben Condensationsring enthalten, wie $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\text{—}NH\\ |\\ NH\text{—}CO\end{matrix}\right.$, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$; ferner bei den meisten Verbindungen, deren Condensationskern ausser der Ketogruppe noch ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthält, wie in $C_6H_4<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>CO$, $C_6H_4<\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}>CO$, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\text{—}CH_2\\ |\\ NH\text{—}CO\end{matrix}\right.$ (dagegen besitzen die Oximanhydride z. B. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}N\\ |\\ CO\text{—}O\end{matrix}\right.$ noch schwach basische Eigenschaften).

Die übrigen, eine Carbonylgruppe enthaltenden Verbindungen verhalten sich meist wie schwache Basen, deren mit concentrirten Säuren gebildete Salze durch Wasser zerlegt werden.

Fast ausnahmslos besitzen diese Verbindungen dagegen saure Eigenschaften.

Sie lösen sich in verdünnten (seltener nur in concentrirten) Alkalien zu Salzen, welche aus den alkalischen Lösungen häufig krystallisirt erhalten werden können, in einer Reihe von Fällen aber durch reines Wasser zersetzt werden. In Ammoniak sind die Verbindungen meist unlöslich und werden auch mit wenigen Ausnahmen von kohlensauren Alkalien nicht auf-

ständigen Pikrate beim Carbazol und sei
setzt werden. Besonders deutlich treten
bindungen mit sechsgliedrigem Condensat

Chinolin $C_6H_4 \begin{cases} CH{=}CH \\ N{-}CH \end{cases}$, Naphtochinol

$C_6H_4 \begin{cases} CH{=}CH \\ CH{=}N \end{cases}$, Chinoxalin $C_6H_4 \begin{cases} N{=} \\ N{=} \end{cases}$

nolin $C_6H_4 \begin{cases} CH{=}CH \\ N{=}N \end{cases}$ starke, sehr beständig

während die ihnen entsprechenden Verbindu

Chrysidin $C_{10}H_6 \overline{N{=}CH} C_6H_4$, Phenanth

nazin $C_6H_4 \begin{cases} N \\ N \end{cases} C_6H_4$ und Phenazon C_6H

ihren Homologen weit weniger beständige S
Theil bereits durch kaltes, in einigen Fä
Wasser zerlegt werden.

Verbindungen, welche den Ammoniumhy
und in ihrem Condensationsring ein mit ein
fünfwerthiges Stickstoffatom enthalten, sind
wenn der Condensationsring zwei aromatisch

Zuweilen sind, wie schon vorher ange
Salze beständiger als die mit Mineralsäuren
Indole und Carbazole sind sie meist allein in
worden.

Vielfach verbinden sich die mit Miner
den Salzen einiger Schwermetalle, vorzugswe
zu Doppelsalzen, welche meist leichter krystal
ständigkeit besitzen als die einfachen Salze.

Bei den Azinen und den Azoniumbasen
Schwerlöslichkeit vor den übrigen Salzen aus

Saure Eigenschaften sind unter den nich
Gruppen substituirten Condensationsproducten
zugsweise bei den im Condensationsring nich
$C_6H_4 \begin{cases} NH \\ N \end{cases} N$ constatirt worden, welche sie
krystallisirbaren Salzen lösen, die allerdings d
zersetzt werden. Die Acidität der Verbindung
tiven Phenylrest und dem Atomcomplex N=
bedingt, sie verschwindet daher, wenn, wie in
z. B. $C_6H_4 \begin{cases} N(C_2H_5) \\ N \end{cases} N$ das reactionsfähige W
Reste ersetzt ist.

gesättigten dreisäurigen Salze einiger Safranine beim Verdünnen zunächst in die zweisäurigen, dann in die einsäurigen über.

Wenn diese Salze verschieden (und intensiv) gefärbt sind, wie bei den Eurhodinen, Azoniumbasen, Safraninen und Indulinen, so vollzieht sich dieser Process unter charakteristischem Farbenspiel.

Die Substituenten des Pyridinkerns üben einen viel grösseren Einfluss auf den chemischen Charakter der Condensationsproducte aus, erleiden aber auch ihrerseits durch den Einfluss des Stickstoffrings eine starke Einbusse an ihren charakteristischen Eigenschaften.

Beispielsweise sind die im Pyridinkern substituirten Monohalogen- und Monooxychinoline nur noch schwache Basen, deren Salze durch Wasser zerlegt werden, die analog constituirten Dioxychinoxaline z. B. besitzen keine basischen Eigenschaften mehr.

Dagegen werden auch die Alkalisalze des Carbostyrils von Wasser zerlegt und die sauren Eigenschaften der Dioxyproducte des Stickstoffkerns erreichen nicht die Höhe ihrer im Benzolkern substituirten Isomeren.

Bei den Chinolinderivaten tritt diese gegenseitige Beeinflussung am stärksten in der β-, weniger stark in der δ-, am schwächsten in der γ-Stellung hervor.

Genaue Untersuchungen über diese Verhältnisse liegen übrigens fast nur in der Chinolinreihe vor.

Die Wasserstoffadditionsproducte der normalen stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte entstehen theils durch directe Condensation, theils durch Reduction der normalen Verbindungen.

Nach der letzteren Methode sind einige Dihydroproducte der Verbindungen mit fünfgliedrigem Condensationsring erhalten worden, in der Reihe der Verbindungen mit sechsgliedrigem Condensationsring werden, wenn der Condensationsring nur mit einem aromatischen Kern verbunden ist, bei der Einwirkung von Reductionsmitteln stets Tetrahydroproducte gebildet. Die Addition der Wasserstoffatome findet, sobald nicht mehr als 4 Wasserstoffatome (bezw. 2 in der fünfgliedrigen Reihe, in welcher übrigens bisher die Hydroproducte wenig berücksichtigt worden sind) am Condensationskern statt.

Hydrirung des Benzolkerns ist bisher nur unter der Einwirkung der stärksten Reductionsmittel in der Chinolinreihe ausgeführt worden; sie hat zu Hexa- und Dekahydrochinolin geführt.

Die Beständigkeit der Dihydroverbindungen der Körper mit sechsgliedrigem Condensationskern ist, (abgesehen von solchen, durch directe Condensation entstehenden Producten, in welchen die den Hydrokörpern eigenthümliche Imidgruppe durch Kohlenwasserstoff- und ähnliche Reste ersetzt ist) mit Ausnahme einer Anzahl von Dihidrochinazolinen und einiger Chinoxalinderivate gering; die Verbindungen verwandeln sich meist schon an der Luft in die entsprechenden normalen Körper. Vorzugsweise zeigen dieses Verhalten alle diejenigen Verbindungen, in welchen der Condensationsring beiderseits von aromatischen Kernen begrenzt wird, wie im Acridin, Phenazin, Phenazon, Phenanthridin etc.

Die Dihydroproducte der Verbindungen mit fünfgliedrigem Stickstoffring und die Tetrahydroverbindungen der sechsgliedrigen Ringe sind ungleich

beständiger und gehen im Allgemeinen nur unter der Einwirkung gelinder Oxydationsmittel, von concentrirter Schwefelsäure, Brom oder ähnlicher Agentien in Normalverbindungen über.

Hydroproducte mit substituirten Imidgruppen wie $C_{18}H_8 \left\langle \begin{array}{l} N = C.C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ N(C_6H_5)-CH_2 \end{array} \right.$ gehen bei der Oxydation zuweilen in Ammoniumbasen mit fünfwerthigem Stickstoff über.

Im Allgemeinen geht aus den bisher gewonnenen Resultaten hervor, dass mit dem Eintritt additioneller Wasserstoffatome die Siedepunkte und meist auch die Schmelzpunkte der Verbindungen erniedrigt werden. Eine Reihe von Angaben, welche gegen diesen Satz zu sprechen scheinen, dürfte sich vielleicht durch die Bildung polymerer Producte erklären lassen, die sich unter der Einwirkung von alkalischen Reductionsmitteln leicht zu bilden scheinen (s. Hydroacridin und das sogenannte Dihydrochinolin).

Dem chemischen Charakter nach scheint die Basicität der Orthocondensationsproducte durch additionelle Wasserstoffatome eine wesentliche Verstärkung zu erfahren, so dass mit wenigen, vielleicht durch Polymerisation zu erklärenden Ausnahmen, die Hydroproducte ungleich beständigere Salze bilden als die normalen Verbindungen.

Die Erhöhung der Basicität steht im geraden Verhältniss zu der Anzahl der eintretenden Wasserstoffatome; Hydrocarbazolin z. B. ist zwar stärker basisch als das ihm entsprechende normale Carbazol, wird aber an Basicität von dem höher hydrirten Carbazolin bei weitem übertroffen. Ebenso sind Hexa- und Dekahydrochinolin stärkere Basen als das Tetrahydroproduct.

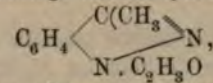
Die Aenderung des chemischen Charakters der hydrirten Verbindungen hängt in der bei den hydrirten Chinolinen besprochenen Weise nach Bambergers Untersuchungen von der Art der Fixirung der Wasserstoffatome und der dadurch bedingten partiellen oder völligen Aufhebung des cyklischen Charakters ab. Dieser durch zahlreiche Experimente begründeten Theorie nach, die übrigens vielleicht auf diejenigen Producte beschränkt ist, deren Condensationsring nur ein Stickstoffatom enthält (vgl. die tetrahydrirten Chinazoline), nehmen diejenigen Hydroproducte, in welchen eine Imidgruppe des Stickstoffkerns einerseits mit einem aromatischen Kern, anderseits mit einer (an dem Reste des Ringes haftenden) Methylengruppe verbunden ist, wie im Tetrahydrochinolin $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ \quad\quad | \\ NH-CH_2 \end{array} \right.$, das chemische Verhalten und die Reactionen der secundären, gemischt aromatischen Basen, z. B. $C_6H_5NHCH_3$ an. Dagegen sind diejenigen Verbindungen, in welchen diese Imidgruppe beiderseits mit hydrirten Kohlenstoffatomen verbunden ist, wie im Dekahydrochinolin $\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH-NH-CH_2 \end{array}$, im Tetrahydroisochinolin $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ \quad\quad | \\ CH_2-NH \end{array} \right.$ und im Dihydroisoindol $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle NH$ völlige Analoga der secundären aliphatischen Amine, wie $C_2H_5NHC_2H_5$, was sich sowohl in ihren Reactionen, wie in der bis zur Absorption von Kohlensäure aus der Luft gesteigerten Basicität der Verbindungen deutlich ausdrückt.

b) Zersetzungsreactionen.

Die stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte sind, soweit ihre Condensationsringe nicht Carbonyl oder Sulfogruppen enthalten, im Allgemeinen durch hervorragende Beständigkeit ausgezeichnet.

Diejenigen Stammformen und ihre Homologen, deren Stickstoffkern ausschliesslich von Kohlenwasserstoffresten und Stickstoffatomen oder Imidgruppen gebildet wird, sind mit Ausnahme der Indole gegen Mineralsäuren sehr beständig und können mit concentrirter Salzsäure im Rohr bis auf Temperaturen von 200° und darüber anhaltend erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Kochen mit Alkalien zerlegt die acetylirten Indazole, z. B.

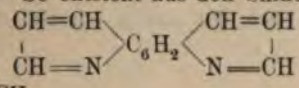
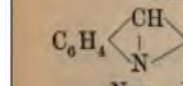
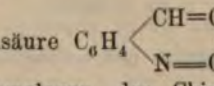


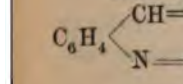
lässt aber alle übrigen daraufhin untersuchten Condensationsproducte unverändert; schmelzendes Kali löst den Condensationsring der Azimide unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von o-Amidophenolen; Azodiphenylblau zerfällt bei der Destillation über Aetzkalk in Anilin, Benzol, Diphenylamin und Carbazol. Eine Anzahl von Verbindungen werden durch Reductionsmittel zersetzt. Vorzugsweise sind hier die Induline zu nennen, welche beim anhaltenden Kochen mit Zink und Salzsäure dauernd entfärbt werden. Phenylrosindulin liefert bei dieser Operation neben anderen Producten Anilin und Naphtalin. Aehnliche Zersetzungsproducte werden beim Erhitzen der Verbindungen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° und beim anhaltenden Erhitzen derselben mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhalten.

Ein analoges Verhalten zeigen einige Phenoxazinfarbstoffe.

Chinoxalin und seine Homologen werden durch alkalische Reductionsmittel nur hydrirt, durch saure unter Abspaltung von Orthodiaminen zersetzt.

Starke Oxydationsmittel sind nur wenigen Gruppen der Orthocondensationsproducte gegenüber wirkungslos. Eine hervorragende Beständigkeit gegen oxydirende Agentien haben die Imidazole, Phenanthridine, Chinoxaline, Azine und das Phenazon bewiesen. Relativ wenig beständig ist das Julolin, welches vollständig verbrennt, und das Isochinolin, welches neben einer Pyridindicarbonsäure unter Zerstörung des Condensationskerns Phtalsäure bildet.

Die übrigen oxydiren sich (mit MnO_4K) meist in der Weise, dass der Condensationsring erhalten bleibt und die aromatischen Kerne verbrannt werden. So entsteht aus den Chinolinbasen Pyridincarbonsäure, aus Phenanthrolin  Dipyridyldicarbonsäure, aus Acridin  Chinolindicarbonsäure  .

Nur die β-substituirten Homologen des Chinolins, wie Chinaldin  und die Halogenalkylate der Chinolin- und Isochinolin-

beständiger und gehen im Allgemeinen nur unter de
Oxydationsmittel, von concentrirter Schwefelsäure,
Agentien in Normalverbindungen über.

Hydroproducte mit substituirten Imidgruppen wie C

gehen bei der Oxydation zuweilen in Ammonium
Stickstoff über.

Im Allgemeinen geht aus den bisher gewon
dass mit dem Eintritt additioneller Wasserstoffat
meist auch die Schmelzpunkte der Verbindungen
Reihe von Angaben, welche gegen diesen Satz zu
sich vielleicht durch die Bildung polymerer Pro
sich unter der Einwirkung von alkalischen
bilden scheinen (s. Hydroacridin und das sogenan

Dem chemischen Charakter nach scheint
condensationsproducte durch additionelle Wass
Verstärkung zu erfahren, so dass mit wenigen, vie
zu erklärenden Ausnahmen, die Hydroproducte
bilden als die normalen Verbindungen.

Die Erhöhung der Basicität steht im gera
der eintretenden Wasserstoffatome; Hydrocarb
basisch als das ihm entsprechende normale Car
von dem höher hydrirten Carbazolin bei weite
Hexa- und Dekahydrochinolin stärkere Basen

Die Aenderung des chemischen Charakters
hängt in der bei den hydrirten Chinolinen
Bambergers Untersuchungen von der Art der
und der dadurch bedingten partiellen oder völ
Charakters ab. Dieser durch zahlreiche Exp
nach, die übrigens vielleicht auf diejenigen
Condensationsring nur ein Stickstoffatom e
Chinazoline), nehmen diejenigen Hydroproducte
Stickstoffkerns einerseits mit einem aromati
(an dem Reste des Ringes haftenden) Methyl

Tetrahydrochinolin $C_6H_4\begin{cases}CH_2—CH_2\\ |\\ NH—CH_2\end{cases}$, das

Reactionen der secundären, gemischt aromat
an. Dagegen sind diejenigen Verbindu
gruppe beiderseits mit hydrirten Kohlenst

Dekahydrochinolin $\begin{matrix}CH_2—CH_2—CH—CH\\ |\quad\quad\quad\quad|\\ CH_2—CH_2—CH—NH\end{matrix}$

$C_6H_4\begin{cases}CH_2—CH_2\\ |\\ CH_2—NH\end{cases}$ und im Dihydroisoindol

der secundären aliphatischen Amine, wi
in ihren Reactionen, wie in der bis zu
der Luft gesteigerten Basicität der Verb

geleiteten, z. B. $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)=N\\ |\\ CO-\!\!-O\end{matrix}$ beim Kochen mit Alkalien zersetzt. Die Cumazonsäuren sind gegen Alkalien und Säuren beständig.

Die Verbindungen, deren Condensationsring sich aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel zusammensetzt, sind den analog constituirten sauerstoffhaltigen Ringen an Festigkeit überlegen.

Die den Diazophenolen entsprechenden Diazosulfide, z. B. $C_6H_4<\begin{matrix}S\\ N\end{matrix}>N$ sind im Vacuum unzersetzt destillirbar und werden auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° nicht verändert; die Benzthiazole, wie $C_6H_4<\begin{matrix}S\\ N\end{matrix}>C.CH_3$ zerfallen nicht, wie die ihnen entsprechenden Benzoxazole, beim Kochen mit Säuren, sondern werden nur beim Schmelzen mit Alkalien zersetzt. Die Piazthiole, wie $C_6H_4<\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}>S$ (ebenso die Piaselenole $C_6H_4<\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}>Se$) sind gegen die Einwirkung von Oxydationsmitteln, Säuren und Alkalien sehr beständig, werden aber von Reductionsmitteln in Orthodiamine und Schwefelwasserstoff (Selenwasserstoff) gespalten.

Das sechsgliedrige Thiodiphenylamin $C_6H_4<\begin{matrix}S\\ NH\end{matrix}>C_6H_4$ scheint noch beständiger zu sein, als die fünfgliedrigen schwefelhaltigen Ringe. Es ist weder durch Oxydations- noch durch Reductionsmittel gespalten worden, ist gegen starke Temperaturerhöhung, Säuren und Alkalien beständig und hat bisher nur beim Kochen mit Kupferpulver (wobei Carbazol entsteht) unter intermediärer Aufspaltung seines Condensationsringes verwandelt werden können.

Geringere Beständigkeit als die bisher besprochenen Verbindungen zeigen diejenigen Condensationsproducte, welche an Stelle von Kohlenwasserstoffresten Carbonylgruppen als Bestandtheile des Condensationsringes enthalten.

So werden die Imide von Orthodicarbonsäuren wie $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>NH$ durch Alkalien und beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° zerlegt, das Anhydrid der o-Hydrazinbenzoësäure zesetzt sich freiwillig schon beim Erhitzen auf seine Schmelztemperatur. Den Imiden sehr ähnlich ist das Verhalten der analog constituirten Diketoverbindungen der Isochinoline, wie $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CO\\ |\\ CO-NH\end{matrix}$ und $C_6H_4<\begin{matrix}CR_2-CO\\ |\\ CO-NR\end{matrix}$, welche zwar etwas beständiger gegen Alkalien sind, aber ebenfalls durch rauchende Salzsäure bei 200° unter Abspaltung von Ammoniak oder primären Aminen gespalten werden; ebenso zerfällt die Ketoverbindung der sogenannten α-Phentriazine $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CO\\ |\ \ |\\ N-N.C_6H_5\end{matrix}$ beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr.

Alkylirte Benzazimide der Formel $C_6H_4\begin{cases}CO-NR\\ |\\ N=N\end{cases}$ werden durch Alkalien bereits in der Kälte, Benzazimid $C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ |\\ N=N\end{cases}$ selbst und Ketophenmorpholin beim Kochen mit Alkali zersetzt.

Phtalazone, z. B. $C_6H_4\begin{cases}CO—NH\\ |\\ CH=N\end{cases}$ bilden bei der Einwirkung starker Reductionsmittel ringförmige Verbindungen mit fünfgliedrigem Condensationskern.

Der Einfluss von Substituenten des Condensationsrings auf die Beständigkeit desselben ist wenig untersucht, scheint aber ziemlich gering zu sein.

c) Umsetzungsreactionen.

Von den Umsetzungsreactionen kann an dieser Stelle nur weniges angeführt werden. Hervorzuheben ist, dass diejenigen Verbindungen, welche ein mit allen Valenzen an Kohlenstoff gebundenes Stickstoffatom enthalten, den Charakter tertiärer Basen besitzen und als solche, soweit sie nicht durch stark negative Substituenten beeinflusst werden, mit Halogenalkylen Additionsproducte bilden. Diese, ein fünfwerthiges Stickstoffatom enthaltenden Producte, gehen bei der Einwirkung von Silberoxyd oder (in einer Reihe von Fällen) von Alkalien in Ammoniumbasen über, stark alkalischen wasserlöslichen Verbindungen, welche bei einigen Gruppen (z. B. Chinolinen, Acridinen) sehr unbeständig sind und sich spontan unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs zu Ketoderivaten der Hydroproducte ihrer Stammformen oxydiren.

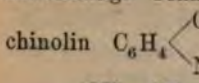
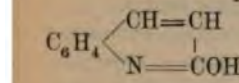
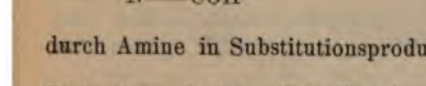
Die Imidgruppen der Condensationsringe oder ihrer Hydroproducte werden mit wenigen Ausnahmen bei der Einwirkung von Alkyljodiden durch Alkyle, von salpetriger Säure durch die Nitrosogruppe, beim Erhitzen mit den Anhydriden organischer Säuren durch Acidylreste substituirt.

Die auf diese Weise entstehenden alkylirten Verbindungen besitzen als tertiäre Basen wieder die Fähigkeit mit Halogenalkylen Additionsproducte zu bilden.

Von den Substituenten der Condensationsproducte sind diejenigen des Condensationskerns ungleich reactionsfähiger als die der rein aromatischen Kerne.

Während z. B. substituirende Kohlenwasserstoffreste des Benzolkerns die volle Reactionsträgheit der homologen aromatischen Kohlenwasserstoffe bewahren, treten die Methylgruppen der in β- und δ-Stellung substituirten Chinoline (z. B. Chinaldin $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ |\\ N=C.CH_3\end{cases}$ und Lepidin $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)=CH\\ |\\ N=\!=\!=CH\end{cases}$) mit Aldehyden, Phtalsäureanhydrid etc. unter Wasseraustritt in Reaction. Ebenso vermögen sich α-, β- und γ-Methylindol mit Benzaldehyd unter Austritt von Wasser zu condensiren.

Die Halogenatome des Stickstoffkerns können mit relativer Leichtigkeit gegen andere Substituenten ausgetauscht werden. Vorzugsweise reactionsfähig erweisen sich diejenigen, welche die den Stickstoffatomen der Conden-

sationsringe benachbarten Gruppen substituiren. So geht z. B. β-Chlorchinolin  beim Kochen mit Wasser in Carbostyril  , bei der Einwirkung von Alkoholaten im Aether desselben, durch Amine in Substitutionsproducte der Form  , durch Reductionsmittel in Chinolin über.

Eine ähnliche Reactionsfähigkeit zeigen die Hydroxylgruppen des Condensationskerns, welche mit relativer Leichtigkeit in Aether, Halogenderivate etc. übergeführt werden können.

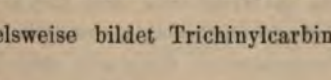
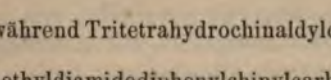
In allen Fällen, in welchen zwei gleiche Substituenten des Benzol- und Condensationskerns von Reagentien angegriffen werden können, tritt stets der letztere in Reaction.

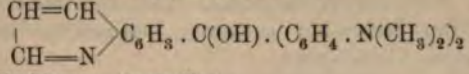
Beispielsweise wird bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dioxychinoline der angegebenen Constitution stets ein im Pyridinkern chlorirtes Halogenoxychinolin erhalten; ebenso werden die Carboxylgruppen des Stickstoffkerns ungleich leichter abgespalten als die der aromatischen.

d) Technische Verwendung.

Eine grosse Anzahl von stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducten zeichnet sich durch färbende Eigenschaften, eine geringere Zahl der Verbindungen durch therapeutische Wirksamkeit aus.

Eine Reihe der ersteren sind Analoga der Triphenylmethanfarbstoffe, speziell des Pararosanilins und Rosanilins; die färbenden Eigenschaften sind in diesen Fällen von der Bindung dreier stickstoffhaltiger Reste an ein Methankohlenstoffatom abhängig, scheinen aber auf diejenigen Verbindungen beschränkt zu sein, welche nicht ausschliesslich tertiäre, dem Condensationsring angehörige Stickstoffatome enthalten.

Beispielsweise bildet Trichinylcarbinol  keine Farbstoffe, während Tritetrahydrochinaldylcarbinol  und Tetramethyldiamidodiphenylchinylcarbinol



ausgesprochene Farbbasen darstellen.

Eine ganz ähnliche Constitution besitzen wahrscheinlich die aus den im Pyridinkern methylirten Indolen, Benzoylchlorid und Zinkchlorid und aus Chinaldin und Chinolin bezw. Chinaldin und Isochinolin beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und $ZnCl_2$ entstehenden Farbstoffe.

Diejenigen Farbbasen, welche ausser den Resten der Condensationsproducte auch solche von aromatischen Aminen enthalten, wie die oben angeführten Tetramethylverbindungen und die aus Tetrahydrochinaldinen

und aromatischen Aldehyden oder Benzotrichlorid entstehenden Körper, bilden, wie die entsprechenden Triphenylmethanderivate, grüne Farbstoffe, ebenso sind die ähnlich zusammengesetzten schwefelhaltigen Körper Usèbe's Grün und Lucius'-Grün in den Färbungen dem Malachitgrün ähnlich.

Dagegen werden aus den nur Reste von Orthocondensationsproducten enthaltenden Körpern blauviolette bis blaue Farbstoffe erhalten. Beispielsweise färbt das Oxydationsproduct von Tritetrahydrochinaldylmethan blauviolett, die analoge Carbazolverbindung $C(OH)(C_6H_3\overline{}_{NH}C_6H_4)_3$ rein blau.

Die aus den methylirten Indolen und dem Gemenge von Chinaldin mit Chinolin oder Isochinolin erhaltenen Verbindungen sind rothe Farbstoffe; sie sind als Rosindole, Chinolin- und Isochinolinroth bezeichnet worden.

Gelbe Farbstoffe, sogenannte Chinophtalone, entstehen beim Erhitzen von Chinaldin oder Lepidin und den Substitutionsproducten derselben mit Phtalsäureanhydrid. Ihre Constitution besitzt einige Aehnlichkeit mit den Triphenylmethanderivaten und wird im einfachsten Fall durch die Formel $C_9H_6N.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$ ausgedrückt.

Aehnliche gelbe Farbstoffe bilden in ganz analoger Weise die aus den o-Amidosubstitutionsproducten der Tetrahydrochinoline durch Essigsäureanhydrid gebildeten Imidazole wie $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\N-CH_2\\N=C.CH_3\end{matrix}$, welche sich mit Phtalsäureanhydrid zu ganz analog constituirten Phtalonen, z. B.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\N-CH_2\\N=CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4\end{matrix}$$

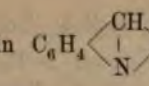
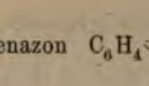
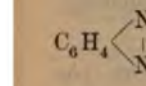
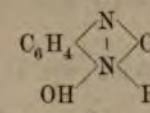
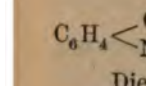
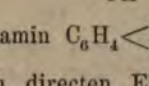
vereinigen.

Azofarbstoffe sind aus o- und p-Oxychinolin und durch Umlagerung der Diazoamidoverbindungen der Tetrahydrochinoline erhalten worden.

Einige Verbindungen, deren aromatischer Kern den Rest eines Farbstoffs darstellt, sind ebenfalls Farbstoffe. Derartige Producte sind die aus den Amidoderivaten des Alizarins, Flavopurpurins und Anthrapurpurins erhaltenen blaufärbenden Chinolinderivate Alizarinblau, Oxy-, Dioxy- und Tioxyalizarinblau, Flavopurpurinchinolin, Anthrapurpurinchinolin und die blaugrün bezw. grün färbenden isomeren Sulfosäuren des Alizarinblaus, Alizarinblaugrün und Alizaringrün.

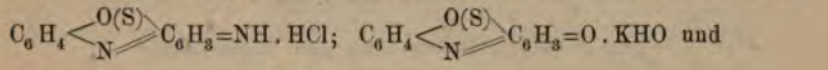
Eine Reihe von stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducten sind directe Chromogene, d. h. Verbindungen, welche durch Eintritt von salzbildenden Gruppen, besonders von Amido- oder Hydroxylgruppen Farbstoffe oder Leukoverbindungen von Farbstoffen bilden.

Die Bildung derartiger Farbstoffe scheint auf die Verbindungen mit sechsgliedrigem Condensationsring beschränkt und vorzugsweise denjenigen Gruppen eigenthümlich zu sein, deren Stickstoffring beiderseits von aromatischen Kernen begrenzt ist. Derartige Chromogene sind vorzugs-

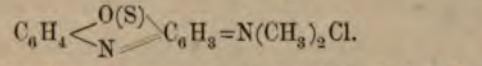
weise Acridin  , Phenazon  , Phenazin  , Phenazoniumhydroxyd  , Phenoxazin  und Thiodiphenylamin  .

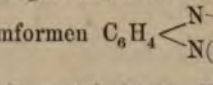
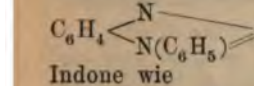
Die vier ersteren bilden durch directen Eintritt von Amido- oder substituirten Amidogruppen bezw. Hydroxylen in die seitlichen Kerne Farbstoffbasen, deren Salze die eigentlichen Farbstoffe darstellen. Vorzugsweise scheinen die durch Substitution der Parastellungen (zum Stickstoff des Condensationskerns) entstehenden Producte zur Farbstoffbildung geeignet zu sein.

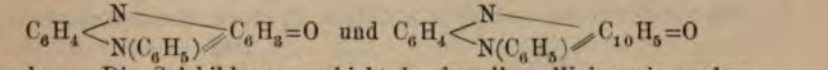
Bei dem Phenoxazin und Thiodiphenylamin werden nur aus diesen Paraderivaten Farbstoffe erhalten. Diese entstehen durch Oxydation der in Parastellung amidirten und hydroxylirten Verbindungen und stellen Chinonimid- bezw. Chinonderivate oder wenn die Oxydation mit dialkylirten Amidoderivaten ausgeführt wird, Ammoniumverbindungen vor. Die Salze der Chinonkörper entsprechen im einfachsten Fall den Formeln



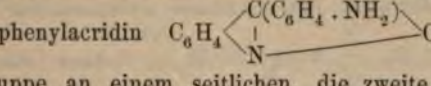
und



Eine ganz ähnliche Zusammensetzung besitzen die Indulinfarbstoffe, Verbindungen, welche sich von den Stammformen  ,  etc. ableiten und denen die sauerstoffhaltigen Indone wie



entsprechen. Die Salzbildung geschieht in derselben Weise wie vorher.

Von Acridinfarbstoffen sind besonders einige Anilinderivate zu erwähnen, deren Salze mit intensiv rother Farbe löslich sind; ferner das Chrysanilin, ein Diamidophenylacridin  , in welchem ein Amidogruppe an einem seitlichen, die zweite von dem die Methenylgruppe des Condensationsrings substituirenden Benzolkern fixirt wird. Die Salze desselben färben Seide und Wolle goldgelb; das Nitrat kommt unter den Namen Phosphin in den Handel.

Die Oxyacridine scheinen keinen Farbstoffcharakter zu besitzen.

Von den Derivaten des Phenazins und seiner Homologen kommen als Farbstoffe vorzugsweise die Mono- und Diamidoverbindungen in Betracht, welche als Eurhodine bezw. Toluylenrothverbindungen bezeichnet werden.

Ihre einsäurigen Salze sind mit intensiv rother Farbe löslich. Technische Verwendung hat das Toluylenroth $(CH_3)_2N.C_6H_3\langle\overset{N}{\underset{N}{|}}\rangle C_6H_2\langle\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}$ gefunden.

Die Azoniumbasen wie $C_6H_4\langle\overset{N}{\underset{N}{|}}\rangle C_6H_4$ gehen durch Eintritt von

$OH \quad C_6H_5$

Amidogruppen in die seitlichen oder den mit dem Stickstoff verbundenen aromatischen Kern in Farbbasen über, deren Salze die technisch wichtigen Safranine bilden. Beispielsweise entspricht das Phenosafranin der Formel

$NH_2.C_6H_3\langle\overset{N}{\underset{N}{|}}\rangle C_6H_4$. Die Salze der Verbindungen sind mit intensiven

$Cl \quad C_6H_4NH_2$

Färbungen in Wasser löslich und färben Seide oder Wolle roth, violett oder blau.

Ausser dem Phenosafranin sind von diesen Farbstoffen besonders zu erwähnen: Tetramethylphenosafranin (Fuchsia), Tetraaethylphenosafranin (Amethyst), Safranin $NH_2.C_7H_5\langle\overset{N}{\underset{N}{|}}\rangle C_7H_6$, Parasafranin, Giroflé, Neutralblau

$Cl \quad C_7H_6.NH_2$

$C_{10}H_6\langle\overset{N}{\underset{N}{|}}\rangle C_6H_3.N(CH_3)_2$, Basler Blau und Magdalaroth

$Cl \quad C_6H_5$

$$NH_2.C_{10}H_5\langle\overset{N}{\underset{N}{|}}\rangle C_{10}H_6 \quad .$$
$$Cl \quad C_{10}H_6.NH_2$$

Von den Phenazonderivaten bildet die Diamidoverbindung beständige Salze, welche gebeizte Baumwolle färben.

Unter den Phenoxazinfarbstoffen nehmen diejenigen, welche von tertiären Amidogruppen substituirt werden, eine hervorragende Stelle ein. Zu ihnen gehören die technisch wichtigen Producte Gallocyanin

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\rangle N=C_6H_3\langle\overset{O}{\underset{N}{\leqslant}}\rangle C_6H\langle\begin{matrix}OH\\OH\\COOH\end{matrix},$$

der mit dem Namen Prune bezeichnete Methylester desselben, Gallaminblau, das zugleich als Oxazinfarbstoff und Safranin aufzufassende Echtschwarz

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\rangle N=C_6H_3\langle\overset{O}{\underset{N}{\leqslant}}\rangle C_6H_2\langle\overset{N}{\underset{N}{|}}\rangle C_6H_3.N(CH_3)_2,$$
$$Cl \quad C_6H_5$$

ferner von Naphtalinderivaten Meldolas Blau $\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\rangle N=C_6H_3\langle\overset{O}{\underset{N}{\leqslant}}\rangle C_{10}H_6$, das um eine Amidogruppe reichere Nilblau und das ihm entsprechende als Muscarin bezeichnete Hydroxylderivat.

Die Verbindungen sind meist blaue, grünlich-blaue oder blauviolette Farbstoffe.

Beim Erhitzen mit aromatischen oder secundären aliphatischen Aminen gehen diejenigen von ihnen, in welchen eine Parastellung (zum Stickstoff) der Seitenkette unbesetzt ist, in grünblaue Farbstoffe, die Cyanamine über.

Chinonfarbstoffe des Phenoxazins sind Resorufin $OH.C_6H_3<^{O}_{N}>C_6H_3=O$, Resorufamin $NH_2.C_6H_3<^{O}_{N}>C_6H_3=O$, die Dimethylverbindung des Resorufins, Ocrirufin $OH.C_7H_6<^{O}_{N}>C_7H_6=O$ und andere.

Die Natriumsalze derselben lösen sich in Alkohol mit intensiv carmoisinrothen Färbungen und gelbrother Fluorescenz. Eintretende Bromatome erhöhen die Färbekraft und Fluorescenz der Verbindungen dieser Gruppe. Das als „fluorescirendes Blau" bezeichnete Tetrabromresorufin unterscheidet sich durch seine intensiveren Färbungen und seine stark erhöhte Fluorescenz in derselben Weise von der nicht bromirten Verbindung wie das Tetrabromfluorescein (Eosin) vom Fluorescein. In der Technik hat von den erwähnten Verbindungen bisher nur das fluorescirende Blau ausgedehntere Verwendung gefunden.

Die Farbstoffe der Thiodiphenylaminreihe sind in Constitution und Verhalten Analoga der Phenoxazinderivate.

Die wichtigsten unter den Stammsubstanzen der Chinonimidverbindungen sind das Lauth'sche Violett oder Thionin, dessen salzsaures Salz der Formel $NH_2.C_6H_3<^{S}_{N}>C_6H_3=NH.HCl$ entspricht; die asymmetrische Dimethylverbindung desselben wird als Methylenblau bezeichnet, ihr HCl-Salz wird durch die Formel

$$NH_2.C_6H_3<^{S}_{N}>C_6H_3=N<^{(CH_3)_2}_{Cl.}$$

ausgedrückt.

Als Repräsentanten der sauerstoffhaltigen Chinonderivate mögen das Thionolin $NH_2.C_6H_3<^{S}_{N}>C_6H_3=O$ und das Thionol $OH.C_6H_3<^{S}_{N}>C_6H_3=O$ Erwähnung finden.

Die Chinonimidverbindungen sind violette bis blaue, die Chinonderivate violette bis rothe Farbstoffe.

Technische Verwendung hat von diesen Farbstoffen nur das Methylenblau gefunden, die übrigen Verbindungen sind theils ihrer unschönen Färbungen, theils wie Thionin ihres hohen Preises wegen unter die Handelsproducte nicht aufgenommen worden.

Die Indulinfarbstoffe sind ihrer Constitution nach Chinonimid- oder Chinonderivate azinähnlicher Ringe. Man unterscheidet unter ihnen Benzolinduline, wie $C_6H_4<^{N}_{N(C_6H_5)}>C_6H_3=NH$, Rosinduline, wie $C_6H_4<^{N}_{N(C_6H_5)}>C_{10}H_5=NH$, Isorosinduline, wie $C_{10}H_6<^{N}_{N(C_6H_5)}>C_6H_3=N<^{(CH_3)_2}_{Cl}$ und Naphtinduline, wie $C_{10}H_6<^{N}_{N(C_6H_5)}>C_{10}H_5=NH$, die ihnen entsprechenden Chinonderivate bezeichnet man als Benzolindone

$\left(C_6H_4<\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>C_{10}H_5=O\right)$, Rosindone $\left(C_6H_4<\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>C_{10}H_5=O\right)$, Isorosindone $\left(OH.C_{10}H_5<\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>C_6H_3=O\right)$ und Naphtindone

$$\left(C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>C_{10}H_5=O\right).$$

Die Induline bilden in ihren einfachsten Formen röthlichblaue, in Wasser unlösliche Farbstoffe. Beim Erhitzen dieser einfachen, für die Technik wenig brauchbaren Verbindungen mit aromatischen Aminen, unter denen vorzugsweise Paraphenylen- und Tolulyendiamin und einige Metadiamine in Betracht kommen, gehen die Verbindungen unter Ersatz der Imidgruppen durch Substitutionsproducte derselben wie $=N.C_6H_5$, $=NC_6H_4NH_2$ und unter Aufnahme der Reste der einwirkenden Amine an Stelle von Wasserstoffatomen der Benzol- bezw. Naphtalinkerne unter Abschwächung des röthlichen Tons in wasserlösliche blauere Farbstoffe über. Rein blaue Töne werden indes nur aus den Benzolindulinen erhalten, die Rosinduline und Naphtinduline gehen selbst in ihren complicirtesten Derivaten nicht über blauviolette Färbungen hinaus.

Unter den Benzolindulinfarbstoffen sind Indazin

$$(CH_3)_2N.C_6H_3<\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>C_6H_3=NC_6H_5,$$

die Induline $C_{30}H_{23}N_5$ und $C_{36}H_{27}N_5$ und das Azodiphenylblau $(C_{18}H_{15}N_2)_n$ zu nennen.

Die Rosinduline haben bisher keine technische Verwendung gefunden, dagegen scheinen die Naphtinduline, als deren wichtigste Repräsentanten Naphtylviolett $C_6H_5NH.C_{10}H_5<\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>C_{10}H_5=NH$ und Naphtylblau $C_6H_5NH.C_{10}H_5<\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>C_{10}H_5=NC_6H_5$ angeführt sein mögen, werthvolle Farbstoffe darzustellen.

Die Verbindungen dienen zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle. Die werthvolleren unter ihnen sind durch schöne rothe, violette oder blaue Töne und intensive Fluorescenz ihrer Färbungen ausgezeichnet.

Die durch Ersatz der Chinonimidgruppen durch Sauerstoff entstehenden Indone bilden rothe Farbstoffe, welche thierische Faser mit eosinartigen Tönen anfärben.

Die Färbungen der Rosindone und Naphtindone zeigen schöne Fluorescenz. Eintretende Bromatome erhöhen, wie bei den Chinonfarbstoffen des Phenoxazins und beim Fluorescein, die Färbekraft und das Fluorescenzvermögen der Verbindungen.

Die werthvollen färbenden Eigenschaften der Indone bleiben auch in ihren Sulfosäuren erhalten; man verwandelt deshalb die Stammformen meist in diese Säuren, da die Salzlösungen derselben den Vorzug der Wasserlöslichkeit besitzen.

Die Farbstoffe, welche erst in neuster Zeit entdeckt worden sind, scheinen berufen zu sein, in der Technik hervorragende Verwendung zu finden.

Zu den Indulinen gehören ferner eine ganze Reihe wenig studirter Farbstoffe, wie Nigrosin, Violanilin, Echtblau, Runge's Blau, Anilinschwarz, vielleicht auch das Perkin'sche Mauvein.

Wie bereits vorher bemerkt wurde, beschränken sich die chromogenen Eigenschaften der Verbindungen mit sechsgliedrigem Condensationsring vorzugsweise auf solche Verbindungen, deren Stickstoffkern beiderseits von aromatischen Ringen begrenzt ist; die übrigen Gruppen, in welchen der Condensationsring nur einem aromatischen Kern angegliedert ist, bilden nur ausnahmsweise in ähnlicher Weise Farbstoffe.

Unter derartigen Producten ist das Flavanilin zu nennen, ein Chinolinderivat der Formel $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)=CH\\ N=C_{(1)}C_6H_4.NH_{2(4)}\end{cases}$, dessen Salze mit gelber Farbe und moosgrüner Fluorescenz löslich sind und gelbe Farbstoffe darstellen.

Beim Behandeln eines Gemenges der Jodäthylate oder Jodamylate von Chinolin und Chinaldin oder von Chinolin und Lepidin entstehen blaue Farbstoffe, welche mit dem gemeinsamen Namen Cyanin bezeichnet worden sind. — Ein chlorhaltiger Farbstoff entsteht beim Erhitzen von δ-Chlorchinaldin. — Orthooxychinolin ist ein gelber Farbstoff; die Nitroderivate desselben färben gebeizte Faser mit ähnlichen Tönen; von den Nitrosoderivaten der im Benzolkern hydroxylirten Oxychinoline ziehen alle diejenigen auf Beizen, in welchen die Nitrosogruppe eine Orthostellung zur Hydroxylgruppe einnimmt.

Ein violettblauer, wenig färbekräftiger Farbstoff ist in der Julolreihe erhalten worden. Er besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{22}N_3Cl$ und wird als Julolviolett bezeichnet.

Ein Rosindonartiger Körper der Formel $\begin{matrix}C_6H_5.C-N\\ \|\\ C_6H_5.C-N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>\!\!C_{10}H_5=O$, der in derselben Beziehung zu den Chinoxalinen steht, wie die Rosindone zu den Azinen, ist wie die Rosindone selbst ein Farbstoff, welcher Seide rosenroth, aber ohne Fluorescenz färbt.

Unter den Verbindungen mit fünfgliedrigem Condensationskern sind Farbstoffe, welche ihre färbenden Eigenschaften der Atomgruppirung des Condensationsproducts selbst verdanken, äusserst selten.

Es sind hier fast ausschliesslich die Verbindungen der Indigoblaugruppe zu nennen, und als deren wichtigster und für die Technik allein in Betracht kommender Repräsentant das Indigoblau selbst.

Charakteristisch für alle Farbstoffe dieser Gruppe scheint ihre Zusammensetzung aus 2 sauerstoffhaltigen Resten der Indolgruppe zu sein, von denen der eine stets die Zusammensetzung $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C$ (Indogen) besitzt. So stellt Indigoblau eine Combination zweier solcher Reste im Sinne der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C_6H_4$ dar, im isomeren Indirubin ist

der Indogenrest mit dem zweiwerthigen Rest des Pseudoisatins verbunden; die Verbindung entspricht der Formel $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C=C<^{CO}_{C_6H_4}>NH$.

Indigo wird zum Blaufärben verwendet. Die Färbungen werden entweder durch Behandeln der zu färbenden Stoffe mit wasserlöslichen Sulfosäuren des Farbstoffs oder in der Weise ausgeführt, dass der fast unlösliche Körper durch Vergährung in seine lösliche Leukoverbindung übergeführt wird, welche auf dem damit getränkten Gewebe durch spontane (Luft-) Oxydation in den Farbstoff zurückverwandelt wird.

Als Therapeutica sind besonders die Verbindungen des Tetrahydrochinolins wichtig geworden. Unter ihnen sind vorzugsweise die (in ihrer Constitution nicht aufgeklärten) Chinaalkaloïde zu nennen, die als vorzügliche Mittel gegen perniciöse Fieber einen hervorragenden Platz in der Therapie einnehmen.

Als Antipyretika haben ferner einige Derivate des Ortho- und Paraoxytetrahydrochinolins Verwendung gefunden. Unter ihnen ist besonders das α-Methyl-o-oxytetrahydrochinolin $OH.C_6H_3<^{CH_2---CH_2}_{N(CH_3)---CH_2}$, dessen salzsaures Salz unter dem Namen „Kairin“ in den Handel kommt, und das p-Methoxytetrahydrochinolin $CH_3O.C_6H_3<^{CH_2-CH_2}_{NH---CH_2}$, das Thallin zu erwähnen.

Auch bei einer Anzahl anderer Verbindungen sind antipyretische Wirkungen constatirt, so bei einer Reihe von Chinazolinen; doch sind die Verbindungen theils ihrer relativ geringen Wirkung, theils ihrer Schwerlöslichkeit wegen nicht unter die pharmazeutischen Handelsproducte aufgenommen worden.

Ferner sei an dieser Stelle noch auf die nahen Beziehungen des Isochinolins zu einer Reihe wichtiger Alkaloïde hingewiesen, unter denen vorzugsweise das Papaverin, Narcotin, Hydrastin und Berberin zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht worden sind.

Einige Sulfinide, insbesondere die Stammsubstanz der Gruppe $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH$, sind durch intensiv süssen, die Wirkung des Zuckers vielfach übertreffenden Geschmack ausgezeichnet. Saccharin wird daher zuweilen als Surrogat für Zucker, in der Medicin vorzugsweise als Zuckerersatz für Diabetiker verwendet.

Specieller Theil.

I. Verbindungen mit viergliedrigem Condensationsring.

Die Tendenz zur Bildung viergliedriger Condensationsringe ist, wie bereits in der Einleitung mehrfach hervorgehoben wurde, wenig ausgeprägt. Dementsprechend ist die Anzahl der Verbindungen dieser Gruppe eine sehr geringe und die Verkettung ihres Condensationsrings wenig widerstandsfähig.

Man unterscheidet unter den Körpern mit viergliedrigem Stickstoffkern drei Gruppen:

a) Verbindungen, deren Condensationsring aus drei Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom,

b) Verbindungen, deren Condensationsring aus zwei Kohlenstoffatomen, einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom, und

c) Verbindungen, deren Condensationsring aus zwei Kohlenstoffatomen und zwei Stickstoffatomen besteht.

a) Zu der ersten Gruppe gehört das als Anthranil bezeichnete Anhydrid der o-Amidobenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}CO\\|\\NH\end{cases}$ und eine Anzahl von Substitutionsproducten desselben, welche durch Ersatz des Wasserstoffatoms der Imidgruppe durch Säurereste oder die Carboxylgruppe, oder von Wasserstoffatomen des Benzolkerns durch Alkyle, Halogenatome, Nitro-, Hydroxyl-, Carboxyl- und ähnliche Gruppen gebildet werden. Derartige Substitutionsproducte des Stickstoffkerns sind Benzoylanthranil $C_6H_4\begin{cases}CO\\|\\N\end{cases}.C_7H_5O$ und Anthranilcarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}CO\\|\\N\end{cases}.COOH$, durch Substitution des Benzolkerns entstehen Verbindungen wie Anhydro-o-Amidonorhemipinmethyläthersäure $(CH_3O)(OH)(COOH).C_6H\begin{cases}CO\\|\\NH\end{cases}$, Anhydro-o-Amidohemipinsäure $(CH_3O)_2(COOH).C_6H\begin{cases}CO\\|\\NH\end{cases}$, Methylanthranilsäure $CH_3.C_6H_3\begin{cases}CO\\|\\N.COOH\end{cases}$, Chloranthranilsäure $Cl.C_6H_3\begin{cases}CO\\|\\N.COOH\end{cases}$, Nitroanthranilsäure $NO_2.C_6H_3\begin{cases}CO\\|\\N.COOH\end{cases}$ u. s. w.

Ferner sind der Gruppe die Verbindungen o-Benzylenimid, dessen

Constitution durch die Formel $C_6H_4\begin{cases}CH_2\\ |\\ NH\end{cases}$ ausgedrückt worden ist und eine Verbindung zugerechnet worden, deren Constitution der Formel $C_6H_4\begin{cases}CH\\ \|\\ N\end{cases}$ entsprechen soll. Beide Körper lassen durch ihr chemisches und physikalisches Verhalten die Annahme wahrscheinlich erscheinen, dass ihre Zusammensetzung nicht den angegebenen einfachen Formeln, sondern Polymeren derselben entspricht, deren Structur näherer Aufklärung bedarf.

In neuerer Zeit sind auch gegen die Constitution der Anthranilsäure und ihrer Homologen und Substitutionsproducte Thatsachen geltend gemacht worden, welche die isomere Formel $C_6H_4\begin{cases}CO—O\\ |\\ NH—CO\end{cases}$ nicht unwahrscheinlich erscheinen lassen (Ber. 22, 1677).

Anthranil entsteht beim Erwärmen der essigsauren Lösung des o-Nitrobenzaldehyds mit Zinn (Friedländer, Henriques Ber. 15, 2105):

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\ NO_2\end{cases} + 2H_2 = C_6H_4\begin{cases}CO\\ |\\ NH\end{cases} + 2H_2O$$

und beim Kochen von o-Nitrophenyloxyacrylsäure $C_9H_7(NO_2)O_3$ mit Wasser (Schillinger, Wleügel Ber. 16, 2222).

Anhydro-o-Amidonorhemipinäthersäure bildet sich aus Normethylnitroopiansäure, Anhydro-o-amidohemipinsäure aus Nitroopiansäure beim Behandeln der wässrigen Lösungen derselben mit Zinnchlorür und Salzsäure, z. B.

$$(CH_3O)(OH)(COOH).C_6H\begin{cases}CHO\\ |\\ NO_2\end{cases} + 2H_2 = (CH_3O)(OH)(COOH).C_6H\begin{cases}CO\\ |\\ NH\end{cases} + 2H_2O$$

(Elbel, Ber. 19, 2307; Prinz. J. pr. (2) 24, 326; Liebermann, Ber. 19, 2275).

Anthranilcarbonsäure kann aus Anthranil durch Erhitzen mit Chlorkohlensäureäther auf 140° erhalten werden (Friedländer, Wleügel, Ber. 16, 2227) und entsteht auch bei der Oxydation von Isatin mit Chromsäure und Essigsäure (Kolbe J. pr. (2) 30, 469). Die letztere Methode hat sich als ausdehnungsfähig erwiesen und ist zur Darstellung von Methylanthranilcarbonsäure (aus Toluisatin) und Chlor-, Dichlor- und Dibromanthranilsäure (aus den entsprechend substituirten Isatinderivaten) verwendet worden.

Das sogenannte o-Benzylenimid entsteht bei der Reduction von o-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\ NO_2\end{cases}$ mit Zinnchlorür und Salzsäure (Lellmann, Stickel Ber. 19, 1611) und beim Erhitzen von salzsaurem o-Amidobenzylpyridinchlorid $C_5H_5N\begin{cases}Cl\\ CH_2.C_6H_4.NH_2.HCl\end{cases}$ auf 210—220° (Lellmann, Pekrun Ann. 259, 58).

Die Verbindung $\left(C_6H_4\begin{cases}CH\\ \|\\ N\end{cases}\right)_n$ ist aus unreinem o-Nitrobenzaldehyd bei der Reduction mit Zinn- und Essigsäure (Rudolph, Ber. 13, 311) unter

denselben Bedingungen erhalten worden, bei welchen Friedländer aus dem reinen Aldehyd Anthranil dargestellt hat.

Als die Reduction mit Zinn und Salzsäure ausgeführt wurde, entstand ein chlorhaltiges Product.

Von den Verbindungen dieser Gruppe bildet Anthranil ein nicht erstarrendes Oel, alle übrigen sind fest. Anthranil, Anhydro-o-amidohemipinsäure und Anhydro-o-amidonorhemipinäthersäure besitzen schwach basische Eigenschaften und lösen sich in concentrirten Mineralsäuren zu Salzen, welche durch Wasser zersetzt werden. Das salzsaure Salz der Anhydro-o-amidohemipinsäure krystallisirt, zersetzt sich aber schon beim Stehen über Schwefelsäure unter Abgabe von Salzsäure.

Andrerseits lösen sich die Verbindungen auch in kalten verdünnten Alkalien. Die wenig beständigen Lösungen erleiden aber schon beim kurzen Erwärmen unter Aufspaltung des Condensationsrings Veränderung und enthalten dann Alkalisalze der entsprechenden o-Amidosäuren; Anthranil geht z. B. in o-amidobenzoësaures Alkali über im Sinne der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\|\\NH\end{cases} + KHO = C_6H_4\begin{cases}COOK\\NH_2\end{cases}.$$

Anthranilcarbonsäure und die Homologen und Substitutionsproducte desselben besitzen keine basischen Eigenschaften. Aus ihren alkalischen Lösungen werden sie durch Mineralsäuren in der Kälte unverändert ausgefällt. Die sehr veränderlichen Verbindungen werden schon beim Stehen ihrer alkalischen Lösungen und beim Erwärmen mit concentrirten Mineralsäuren zersetzt; in beiden Fällen wird Kohlensäure abgespalten und unter Oeffnung des Condensationsrings die entsprechende Amidosäure gebildet, z. B.

$$Cl.C_6H_3\begin{cases}CO\\|\\N.COOH\end{cases} + 3KHO = Cl.C_6H_3\begin{cases}COOK\\NH_2\end{cases} + K_2CO_3 + H_2O.$$

Die Imidgruppe des Anthranils wird beim Erwärmen mit Benzoylchlorid durch den Benzoylrest ersetzt; Anthranilcarbonsäure geht beim Behandeln seiner Eisessiglösung mit Brom in das m-Bromderivat, beim Eintragen in Salpetersäure in Nitroanthranilcarbonsäure über.

o-Benzylenimid bildet ein graugelbes oder rothbraunes Pulver, welches sich in Salzsäure zu einem rothen, beständigen HCl-Salz (dessen Lösungen fluoresciren) löst und mit Metallsalzen Doppelverbindungen bildet.

Die sehr kurz beschriebene Verbindung $\left(C_6H_4\begin{cases}CH\\\|\\N\end{cases}\right)_n$ und ihr Chlorderivat bilden salzsaure Salze; das der letzteren bildet Blättchen, welche der Benzoësäure ähneln.

b) Von Verbindungen der zweiten Gruppe ist β-Naphtochinonimid $C_{10}H_6\begin{cases}O\\|\\NH\end{cases}$, Phenanthrenchinonimid $C_{14}H_6\begin{cases}O\\|\\NH\end{cases}$ und eine betaïnartige Verbindung bekannt, welche sich vom o-Amidophenol durch Ersatz der drei Wasserstoffatome der Gruppen NH_2 und OH durch Methyle ableitet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_4\begin{cases}O\\|\\N(CH_3)_3\end{cases}$; sie bildet durch

Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolkerns ein Nitro- und ein Amidoderivat.

β-Naphtochinonimid entsteht beim Schütteln der ammoniakalischen oder alkalischen Lösung von β-Amidonaphtol $C_{10}H_6\langle^{OH\ (1)}_{NH_2(2)}$ mit Luft (Liebermann Ann. 211. 55). Es scheidet sich in violetten Häuten ab, welche aus Alkohol als violettes sammtartiges Pulver erhalten werden.

Phenanthrenchinonimid entsteht beim Behandeln einer heissen alkoholischen Lösung von Phenanthrenchinon mit Ammoniak (Anschütz, Schultz Ann. 196, 51). Die in Nadeln krystallisirende Verbindung bildet mit starken Säuren roth gefärbte Salze, welche unter Rückbildung von Phenanthrenchinon durch Wasser zersetzt werden. Eine derartige Spaltung findet auch beim Erwärmen mit Alkohol oder Salzsäure statt. Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid entziehen der Verbindung Wasser unter Bildung eines durch die Formel $C_{28}H_{16}N_2O$ ausgedrückten Anhydrids von unbekannter Constitution.

Ein ähnliches Product, wahrscheinlich $C_{14}H_8\langle^{O}_{N(CH_3)}$ ist aus Phenanthrenchinon und Methylamin dargestellt (Zincke Ber. 12, 1644), indess nicht näher untersucht worden.

Das o-Trimethylphenolammonium und seine Nitroverbindung entsteht beim Behandeln einer kalten methylalkoholischen Lösung von Ortho-amidophenol oder Nitro-o-amidophenol mit Jodmethyl und überschüssiger Kalilauge. Die aus dem Reactionsproduct mit Jodwasserstoff abgeschiedenen Salze zerlegt man mit Silberoxyd (Griess Ber. 13, 246, 647, 648). Die Amidoverbindung entsteht aus dem Nitroderivat durch Zinn und Salzsäure.

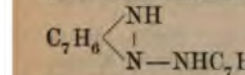
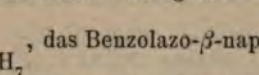
Die Amidoverbindung ist in freiem Zustande nicht bekannt, die beiden übrigen bilden feste krystallinische Körper. Mit Mineralsäuren vereinigen sich die Verbindungen zu festen krystallinischen Salzen, welche mit Metallsalzen zu Doppelverbindungen zusammentreten. Die Basen sind durch intensiv bitteren Geschmack ausgezeichnet.

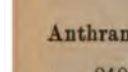
c) Von Verbindungen der dritten Gruppe sind mit einiger Sicherheit nur die Körper $(NH_2)_2 . C_6H_2\langle^{NH}_{NH}$ (Diamidodiimidobenzol) und $NH_2(OH)_2 . C_6H\langle^{NH}_{NH}$ (Amidodiimidoresorcin) bekannt, deren Zugehörigkeit zu den Orthoringen übrigens durchaus nicht zweifellos festgestellt ist; ob das Phenanthrendiimid eine analoge Constitution besitzt, ist nicht genügend aufgeklärt.

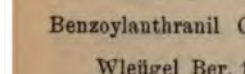
Diamidodiimidobenzol bildet sich beim Behandeln einer wässrigen Lösung von salzsaurem symm. Tetramidobenzol mit Eisenchlorid (Nietzki, Hagenbach Ber. 20, 335) und scheidet sich als salzsaures Salz in Krystallen ab (bei weiterer Oxydation bildet sich Tetramidophenazin). Die freie Base bildet kleine braune Nädelchen.

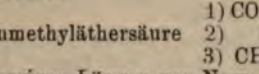
Amidodiimidoresorcin entsteht in analoger Weise aus Triamidoresorcin, bildet grüne metallglänzende Nadeln, giebt mit Salzsäure ein rothes krystal-

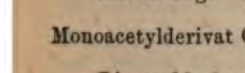
linisches Salz, mit verdünnter Kalilauge eine blaue Lösung. Bei weiterer Oxydation entsteht Trioxychinon (Schreder Ann. 158, 250).

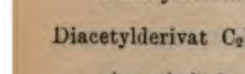
Neuerdings wird auch für die Orthoamido- und Orthooxy-azoverbindungen eine analoge ringförmige Constitution angenommen. Beispielsweise soll das o-Amidoazotoluol wenigstens in tautomerer Form, dem Schema  , das Benzolazo-β-naphtol der Formel  entsprechen. Die letzteren Constitutionsformeln werden auch für die Hydrazone des β-Naphtochinons in Anspruch genommen. Die bisher bekannten Thatsachen gestatten indess nicht eine definitive Entscheidung über diese Annahmen zu treffen, legen indess die Vermuthung nahe, dass die Verbindungen tautomer bald im Sinne der bisher gebräuchlichen normalen, bald im Sinne der oben angeführten ringförmigen Verbindungen reagiren können.

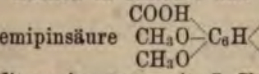
Anthranil  . Aus o-Nitrobenzaldehyd (Friedländer, Henriques Ber. 15, 2105); aus o-Nitrophenyloxyacrylsäure (Schillinger, Wleügel Ber. 16, 2222). Oel. Siedet bei 210—215° unter starker Zersetzung. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

Benzoylanthranil  . Aus Anthranil und Benzoylchlorid (Friedländer, Wleügel Ber. 16, 2229), aus Anthranilcarbonsäure und Benzoylchlorid bei 210° (E. Meyer J. pr. (2) 30, 486; 33, 19). Lange Nadeln. Schmp. 122—123°. Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydronorhemipinmethyläthersäure  . Beim Behandeln der siedenden wässerigen Lösung von Normethylnitroopiansäure mit $SnCl_2$ und HCl (Elbel Ber. 19, 2307). Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 174—175° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether und Ligroïn, löslich in Alkohol und Benzol.

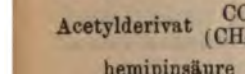
Monoacetylderivat  . Entsteht durch spontane Zersetzung des Diacetylderivats (Elbel Ber. 19, 2308). Schmp. 198°.

Diacetylderivat  . Beim Kochen von Anhydronorhemipinmethyläthersäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ibid.). Schmp. 205°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Anhydro-o-amidohemipinsäure  . Beim Behandeln der siedenden Lösung von Nitroopiansäure mit $SnCl_2$ und HCl (Prinz J. pr. (2) 24, 362; vgl. Liebermann Ber. 19, 2275). Lange Nadeln. Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Methylester $C_{10}H_5NO_5 . CH_3$. Beim Erhitzen vorstehender Verbindung mit Holzgeist und Salzsäure (Grüne Ber. 19, 2300). Schmp. 127°.

Aethylester. $C_{10}H_5NO_5 . C_2H_5$ (ibid.) Schmp. 98°.

Acetylderivat  . Beim Erhitzen von Anhydro-o-amidohemipinsäure oder von amidohemipinsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid

und Natriumacetat (Liebermann, Kleemann Ber. 19, 2289, 2920). Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 161—165° unter Zersetzung. Löslich in Benzol.

Propionylderivat $(CH_3O)_2{>}C_6H{<}\begin{matrix}CO\\|\\N.C_3H_5O\end{matrix}$ (Liebermann, Kleemann Ber. 19, 2289). Schmp. 139°.

Anthranilcarbonsäure $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\|\\N.COOH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Anthranil mit Chlorameisensäureester auf 140° (Friedländer, Wleügel Ber. 16, 2227); durch Oxydation von Isatin mit CrO_3 und Eisessig (Kolbe J. pr. (2) 30, 469). Kleine Nadeln. Schmilzt bei 230° unter Zersetzung. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leichter in Eisessig; löslich in Aceton.

Chloranthranilcarbonsäure $C_6H_3Cl{<}\begin{matrix}CO\\|\\N.COOH\end{matrix}$. Aus Chlorisatin durch CrO_3 und Eisessig (Dorsch J. pr. (2) 33, 49). Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 265—268°. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und $CHCl_3$, löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Dichloranthranilcarbonsäure $C_6H_2Cl_2{<}\begin{matrix}CO\\|\\N.COOH\end{matrix}$. Aus Dichlorisatin durch CrO_3 und Eisessig (Dorsch J. pr. (2) 33, 51). Gelbe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 254—256°. Löslich in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Aether und Benzol.

m-Bromanthranilcarbonsäure $C_6H_3Br{<}\begin{matrix}CO\\|\\N.COOH\end{matrix}$ (CO:Br:N = 1:3:6). Beim Erhitzen von Anthranilcarbonsäure mit Brom und Eisessig auf 80—100° und bei der Oxydation von Bromisatin mit CrO_3 und Eisessig (Dorsch J. pr. (2) 33, 33). Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 270—275°. Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Dibromanthranilcarbonsäure $C_6H_2Br_2{<}\begin{matrix}CO\\|\\N.COOH\end{matrix}$. Aus Dibromisatin mit CrO_3 und Eisessig (Dorsch J. pr. (2) 33, 46). Rothe Prismen. Schmp. 255°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in Eisessig und Aceton.

Nitroanthranilcarbonsäure $C_6H_3(NO_2){<}\begin{matrix}CO\\|\\N.COOH\end{matrix}$. Beim Behandeln von Anthranilcarbonsäure mit Salpetersäure (Kolbe J. pr. (2) 30, 477). Perlmutterglänzende Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 220—230°. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

p-Methylanthranilcarbonsäure $CH_3.C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\\|\\N.COOH\end{matrix}$. Aus p-Methylisatin durch CrO_3 und Eisessig (Panaotovic J. pr. (2) 33, 58). Blätter. Zersetzt sich bei 245°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Wasser.

Nitromethylanthranilcarbonsäure $CH_3.C_6H_2(NO_2){<}\begin{matrix}CO\\|\\N.COOH\end{matrix}$. Beim Behandeln von Methylanthranilcarbonsäure mit Salpetersäure (Panaotovic J. pr. (2) 33, 60). Tafeln. Schmp. 175°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether $CHCl_3$ und Aceton.

o-Benzylenimid $\left(C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\|\\NH\end{matrix}\right)_n$. Bei der Reduction von o-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure und beim Erhitzen von salzsaurem o-Amidobenzylpyridinchlorid auf 210—220° (Lellmann, Stickel Ber. 19, 1611; Lellmann, Pekrun Ann. 259, 58). Amorphes Pulver.

Verbindung $\left(C_6H_4\begin{cases}CH\\ \|\\ N\end{cases}\right)_n$ (?). Beim Behandeln von unreinem o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Essigsäure (Rudolph Ber. 13, 311).

Verbindung $\left(C_6H_3Cl\begin{cases}CH\\ \|\\ N\end{cases}\right)_n$ (?). Aus unreinem o-Nitrobenzaldehyd durch Zinn und Salzsäure (ibid.)

Naphtochinonimid $C_{10}H_6\begin{cases}O\ (1)\\ |\\ NH\ (2)\end{cases}$. Beim Schütteln der ammoniakalischen Lösung von β-Amido-α-naphtol mit Luft (Liebermann Ann. 211, 55). Wird aus Alkohol als dunkelviolettes sammtartiges Pulver erhalten. In Alkohol leicht löslich.

Phenanthrenchinonimid $C_{14}H_8\begin{cases}O\\ |\\ NH\end{cases}$. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung von Phenanthrenchinon mit Ammoniak oder beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die heisse alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon (Anschütz, Schulz Ann. 196, 51). Gelbliche Nadeln. Schmp. 158—159°. Das Anhydrid $C_{28}H_{16}N_2O$ schmilzt bei 247°.

Methylimid $C_{14}H_8\begin{cases}O\\ |\\ N.CH_3\end{cases}$ (?). Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit alkoholischem Methylamin (Zincke Ber. 12, 1643). Kleine bräunliche Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. Bildet ein blaues salzsaures Salz.

Trimethylamidophenol $C_6H_4\begin{cases}O\\ |\\ N(CH_3)_3\end{cases}$. Beim Behandeln des Gemenges von salzsaurem o-Amidophenol mit Holzgeist und Methyljodid mit Kalilauge, Fällen des Products mit HJ, Zerlegen des HJ-Salzes durch Ag_2O und Erhitzen auf 105° (Griess Ber. 13, 246).

Nitrotrimethylamidophenol $(NO_2).C_6H_3\begin{cases}O\\ |\\ N(CH_3)_3\end{cases}$. Aus Nitroamidophenol $(NO_2:OH:NH_2 = 1:4:5)$ durch Jodmethyl und Kalilauge (Griess Ber. 13, 647). Gelbe bitter schmeckende Nadeln oder Täfelchen. Schmilzt nicht bei 200°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Amidotrimethylamidophenol $NH_2.C_6H_3\begin{cases}O\\ |\\ N(CH_3)_3\end{cases}$. Aus der Nitroverbindung durch Zinnchlorür und Salzsäure (Griess ibid.).

Diamidodiimidobenzol $(NH_2)_2.C_6H_2\begin{cases}NH\\ NH\end{cases}$. Beim Behandeln von salzsaurem Tetramidobenzol mit Eisenchlorid (Nietzki, Hagenbach Ber. 20, 335). Kleine braune Nädelchen. Das HCl-Salz $(NH_2)_2.C_6H_2N_2H_2.2HCl$ bildet braunschillernde, in Wasser mit blauvioletter Farbe schwer lösliche Nadeln. Das Nitrat $(NH_2)_2C_6H_2.N_2H_2.2HNO_3$ bildet grüne Nädelchen.

Amidodiimidoresorcin $\begin{matrix}(OH)_2\\ NH_2\end{matrix}\!\!>C_6H\!<\!\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}\!\!> + H_2O$. Beim Behandeln einer Lösung von salzsaurem Triamidoresorcin mit Eisenchlorid (oder durch Luftoxydation) (Schreder Ann. 158, 250). Grüne metallglänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. In KHO mit blauer Farbe löslich.

Eine ähnliche Constitution haben vielleicht:

Amidodiimidophenol $\begin{matrix}OH\\ NH_2\end{matrix}\!\!>C_6H_2\!<\!\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}\!\!>$ (?). Beim Behandeln von HCl-Triamidophenol mit $FeCl_3$ (Heintzel Zeitschr. 1867, 342, vgl. Hepp Ann. 215, 351). Das HCl-Salz ist in Wasser schwer löslich und bildet braune blauglänzende Krystalle.

Ammoniumdioxyrin $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\NH_2\end{matrix}$ $C_6N_2H_2 - CH_3O$. Beim Behandeln von Trinitroorcin mit Natriumamalgam und Schütteln der Reactionslösung mit Luft. (Stenhouse Ann. [illegible]). Dunkelgrüne metallglänzende Nadeln. Fast unlöslich in Wasser unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Leicht löslich in Natronlauge.

Phenanthrenthimid $C_{14}H_9N_2H_2$. Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit alkoholischem Ammoniak im Rohr. Schmarugo M. [illegible]. Röthliche Flocken. Schmilzt oberhalb [illegible]. Das HCl-Salz bildet rothe Nadeln.

Verbindung $C_{14}H_9N_2CH_3$. Entsteht neben $C_{14}H_9\begin{matrix}O\\N\,CH_3\end{matrix}$ beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit alkoholischem Methylamin. Zincke Ber. 12. 1643). Farbiose glänzende Prismen. Schmp. [illegible]—[illegible]. Leicht löslich in Alkohol.

Aehnliche Verbindungen s. Ann. [illegible].

II. Fünfgliedrige Ringe.

a. Verbindungen, deren Condensationsring 4C- und 1N-Atom enthält.

α. Indole.

In der Indolgruppe sind diejenigen Körper vereinigt, welche neben dem Benzol- resp. Naphtalinkern einen stickstoffhaltigen fünfgliedrigen Ring enthalten. Die einfachste dieser Verbindungen ist das Indol selbst, dessen Zusammensetzung durch die Constitutionsformel $H_4\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}CH$ ausgedrückt wird. Der fünfgliedrige Ring, dessen Glieder zum Theil dem Benzolkern angehören, stellt einen Pyrrolrest dar. Die Verbindung ist deshalb auch als Benzopyrrol bezeichnet worden. Die übrigen Verbindungen dieser Gruppe, in denen die wichtigsten das Indoxyl, Oxindol, Dioxindol und Isatin sind, leiten sich theils vom Indol selbst, theils von dem hypothetischen Dihydroproduct desselben, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CH_2$ durch Substitution der Wasserstoffatome des Benzol- und Pyrrolkerns ab.

Vom Indol derivirt das Indoxyl $C_6H_4<\begin{matrix}C\,OH\\NH\end{matrix}>CH$, vom Dihydroindol das Oxindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CO$, Dioxindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\,OH\\NH\end{matrix}>CO$ und Isatin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>C\,OH$.

Die angegebenen Formeln sind auch jetzt noch für alle Verbindungen der Indolgruppe in Gebrauch. Die ihnen entsprechenden Configurationen der Molecule werden als Normalformen bezeichnet. Von ihnen leiten sich die normalen Derivate ab. Dieselben entstehen durch Ersetzen der Wasserstoffatome der Methylen- oder Methenylgruppen des Benzol- oder des Pyrrolkerns durch Alkyl- oder Phenylreste, durch Säurereste, die Nitroso- oder Isonitrosogruppe und andere Substituenten, ferner durch Ersetzen der

Wasserstoffatome der Hydroxyle des Indoxyls, Dioxindols und Isatins durch Alkyle und ähnliche Gruppen und durch Eintritt von Oximid- und Phenylhydrazinresten an Stelle von Ketosauerstoffatomen.

Vom Indol und Dioxindol sind nur Derivate bekannt, welche den normalen Formen entsprechen. Indoxyl, Isatin und Oxindol bilden dagegen eine Reihe von Derivaten, die sich von den tautomeren sogenannten Pseudoformen ableiten. Man bezeichnet diese Substitutionsproducte als Pseudoderivate der Stammformen. Die Constitutionsformen, in denen die genannten, übrigens in freiem Zustande einseitlichen Verbindungen beim Uebergang in diese Pseudoderivate auftreten, entsprechen den Schematen: $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\N\end{matrix}>C(OH)$ (Pseudooxindol), $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CH_2$ (Pseudoindoxyl) und $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CO$ (Pseudoisatin).

Das Oxindol reagirt in dieser Form nur bei der Einwirkung von salpetriger Säure.

Isatin und Indoxyl treten dagegen häufig in der Pseudoform auf. So condensirt sich Isatin mit Essigsäureanhydrid zu der Acetylverbindung der Pseudoform $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N.COCH_3\end{matrix}>CO$, mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen und Dimethylanilin zu Verbindungen der allgemeinen Form $C_6H_4<\begin{matrix}C(R_2)\\NH\end{matrix}>CO$. Ebenso sind die mit o-Diaminen entstehenden Condensationsproducte Abkömmlinge dieses tautomeren Isatins. Endlich ist die Umlagerung der normalen in die Pseudoform stets beim Uebergang der Isatinverbindungen in die Körper der Indigoblaugruppe anzunehmen.

Substituenten, die in den Pyrrolkern des ps-Isatins an Stelle von Sauerstoff treten, bevorzugen die γ-Stellung. So treten die Reste des Toluols, Phenols, Dimethylanilins, die Oximidgruppe und ähnliche Gruppen stets in die dem Kohlenstoffkern benachbarte Stellung, z. B. $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4.CH_3)_2\\NH\end{matrix}>CO$.

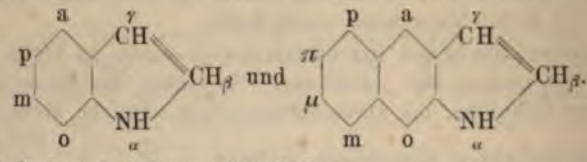
Das Indoxyl beweist seinen tautomeren Charakter der salpetrigen Säure gegenüber, welche die freie Verbindung in ein Derivat der normalen Form $\left(C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\N(NO)\end{matrix}>CH\right)$ überführt, während die ihm entsprechende Indoxylsäure in Pseudoisatoxim $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=NOH\right)$ umgewandelt wird. Die Pseudoform tritt ferner bei der Umwandlung der Indoxylverbindungen in Körper der Indigoblaugruppe und in die Indogenide auf. — Die Substitutionsproducte des ps-Indoxyls, in welchen eintretende Gruppen von einem Kohlenstoffatom des Pyrrolkerns fixirt werden, werden stets durch Vermittelung der β-Stelle desselben gebildet. Der entstehende Rest des Pseudoindoxyls $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=$ wird Indogen genannt. Alle Verbindungen, welche diesen Rest an einen zweiten zweiwerthigen Rest gebunden enthalten, heissen Indogenide. Solche Indogenide sind z. B. die durch Con-

densation von Indoxyl mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure entstehenden Producte $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=CH.C_6H_5$ und $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$.

Der mit dem Indogenrest verbundene zweiwerthige Bestandtheil der Indogenide kann auch der Indolgruppe selbst angehören. Auf diese Weise entstehen die Verbindungen der Indigoblaugruppe. So ist im Indigoblau selbst die Indogengruppe mit einem zweiten gleichen Rest verbunden. Das Indigoblau kann demnach als Diindogen aufgefasst werden und entspricht der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$.

Im Indigoroth ist mit der Indogengruppe der zweiwerthige Rest des Pseudoisatins verbunden. Die Verbindung ist dem Indigoblau isomer und entspricht der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\C_6H_4\end{matrix}>NH$. Die Verbindungen der Indigoblaugruppe werden durch Reductionsmittel in Leukoverbindungen übergeführt, welche nach älterer Auffassung sich in gleicher Weise von der normalen Form des Indoxyls ableiten. Beispielsweise geht Indigoblau durch Reduction in Indigoweiss über, in welchem in einfacher Bindung zwei einwerthige Reste des normalen Indoxyls zusammenhängen, entsprechend der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>C-C<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>C_6H_4$. Neuerdings wird neben dieser Formel auch die tautomere $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CH-CH<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$ gebraucht.

Die Bezeichnung der Substituenten soll entsprechend den im allgemeinen Theil entwickelten Vorschlägen nach folgenden Symbolen geschehen.



Die einfachen Indolkörper entstehen:

1. Aus den entsprechenden offenen Ketten durch innere Condensation. — Es ist gelungen, auf diese Weise sämmtliche Stammformen der Indolgruppe und eine grosse Reihe von Derivaten derselben herzustellen. Die Elemente der abgespaltenen Verbindung (vgl. Einleitung) können entweder nur den Seitenketten (a), oder einer Seitenkette und dem Benzolkern (b) entzogen werden.

a) Die innere Condensation von o-Biderivaten erfolgt nach den in der Einleitung gegebenen Regeln. Die entsprechenden Nitroverbindungen werden meist glatt zu Indolen reducirt, ohne die Isolirung der Zwischenproducte zu gestatten, ebenso condensiren sich die am δ-Kohlenstoffatom durch Chlor substituirten Amidokohlenwasserstoffe, wenn durch Erhitzen mit Natriumalkoholat das Halogen durch die Hydroxyl- oder Aethoxylgruppe ersetzt worden ist.

So entsteht das

Indol aus dem o-Nitrophenylacetaldehyd durch Reduction mit Zinkstaub und

Ammoniak, und aus dem o-Amidochlorstyrol durch Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 160—170° gemäss den Formelgleichungen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,CHO\\NO_2\end{cases} + 3H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}\!\!>CH + 3H_2O \text{ und}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CHCl\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}\!\!>CH + HCl.$$

Die dem Indol entsprechende offene Verbindung ist demnach der in freiem Zustande nicht beständige o-Amidophenylvinyalkohol $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH:CH\,.\,OH.\end{cases}$

α-Methylindol $C_6H_4\begin{cases}CH\\N(CH_3)\end{cases}\!\!>CH$ entsteht aus Methyl-o-amidochlorstyrol durch Erhitzen mit Natriumalkoholat (Lipp Ber. 11, 2510).

β-Methylindol $C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}\!\!>C\,.\,CH_3$ durch Reduction von o-Nitrophenylaceton $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2CO\,.\,CH_3\end{cases}$. (Baeyer, Jackson Ber. 13, 187.)

γ-Methylindol, Skatol bildet sich in ähnlicher Weise beim Glühen von nitrocuminsaurem Baryt mit Baryt und Eisenfeile (Fileti Gazz. chim. 13, 358); Dimethyldihydroindol beim längeren Kochen von Isopropyl-o-amidobenzylalkohol (Paal Ber. 25, 2977).

β-Phenylindol $C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}\!\!>C\,.\,C_6H_5$ wird aus o-Nitrosodesoxybenzoin durch Zinkstaub und Ammoniak (Pictet Ber. 19, 1065),

Oxindol $C_6H_4\begin{cases}CH_2\\NH\end{cases}\!\!>CO$ durch Reduction von o-Nitrophenylessigsäure $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2\,.\,COOH\end{cases}$ mit Zinn und HCl (Baeyer Ber. 11, 583) und durch energische Reduction von Acetyl-o-amidomandelsäure erhalten. Letzteres stellt demnach das Anhydrid der nicht beständigen o-Amidophenylessigsäure $C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,COOH\\NH_2\end{cases}$ dar.

Atroxindol $C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)\\NH\end{cases}\!\!>CO$ entsteht aus o-Nitrohydratropasäure durch Reduction und ist das Anhydrid der o-Amidohydratropasäure

$$C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)\,.\,COOH\\NH_2\end{cases};$$

Indoxyl bildet sich aus o-Nitrophenylpropiolsäureester durch Reduction mit Schwefelammon, Ueberführung des zunächst entstehenden Indoxylsäureesters in die Säure durch Schmelzen mit Natron und Erhitzen der letzteren,

Dioxindol durch Reduction von o-Nitromandelsäure (Engler, Wöhrle Ber. 20, 2203); es ist das Anhydrid der o-Amidomandelsäure $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH(OH)\,.\,COOH\end{cases}$;

Isatin aus o-Nitrobenzoylameisensäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge und Erhitzen der Lösung; es entspricht der o-Amidobenzoylameisensäure.

Zuweilen geht die Reaction unter spontaner CO_2-Abspaltung vor sich. So bildet sich Indol aus der o-Nitrozimmtsäure durch Erhitzen mit Kali und Eisenfeile nach der Gleichung Baeyer Ber. 2, 680

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH:CH.COOH\end{cases} + 2H_2 = C_6H_4\begin{cases}NH\\CH\end{cases}CH + CO_2 + 2H_2O$$

und Isatin aus o-Nitrophenylpropiolsäure durch Kochen mit Alkalien (Baeyer Ber. 13. 2279 $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\C.COOH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}N\\CO\end{cases}C.OH) + CO_2$. Durch ähnliche Condensation entsteht Indol aus Benzoyl-o-amidophenylacrylsäure. Die im freien Zustand beständige Verbindung zerfällt beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 160—180° in Benzoësäure, CO_2, Wasserstoff und Indol Walter Ber. 25, 1295.

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CH.COOH\\NH.C_7H_5O\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}CH + C_6H_5COOH + CO_2 + H_2.$$

b Diejenigen Reactionen, durch welche Indole unter Entziehung von Wasser oder Halogenwasserstoff aus der Seitenkette und dem Benzolkern gebildet werden, gehen meist nicht spontan vor sich, sondern bedürfen der Unterstützung durch Erwärmen der Componenten für sich oder mit Chlorzink oder Säuren.

Indole entstehen auf diese Weise:

α, aus den primären und secundären aromatischen Amidoverbindungen durch Erhitzen mit Verbindungen der allgemeinen Formel R.CO.CHClR oder R.CO.CHBrR wie Chloraldehyd, $CH_2Cl.CHO$, Chloraceton $CH_3CO.CH_2Cl$, Bromacetophenon und ähnliche.

Die Reaction ist bisher wenig studirt worden. Die einzelnen Phasen derselben sind in den meisten Fällen unbekannt. Eine den Resultaten der Reaction am meisten Rechnung tragende Schematisirung des Processes, die allerdings dem wirklichen Verlauf desselben nicht entsprechen dürfte, geht von der Annahme von Zwischenproducten der allgemeinen Formeln $C_6H_5NH.CR:CClR$ oder $C_6H_5NR.CR:CClR$ aus.

Diese Zwischenproducte spalten beim weiteren Erhitzen in folgender Weise die Elemente des Halogenwasserstoffs ab. $C_6H_4\begin{cases}\overline{H\ Cl}CR\\NH\end{cases}CR.$

Auf diese Weise entsteht aus Anilin und Monochloraldehyd Indol, aus Anilin und Monochloraceton Methylketol, aus Methylanilin und Methyl-α-chloräthylketon α-β-γ-Trimethylindol, entsprechend den Gleichungen:

$$C_6H_5NH_2 + CH_2Cl.COH = C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}CH + HCl + H_2O;$$

$$C_6H_5NH_2 + CH_2Cl.CO.CH_3 = C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}C.CH_3 + HCl + H_2O;$$

$$C_6H_5NHCH_3 + CH_3.CO.CHCl.CH_3 = C_6H_4\begin{cases}C.CH_3\\N.CH_3\end{cases}C.CH_3 + HCl + H_2O$$

(Nencki, Berlinerblau Ber. 20 Ref. 753, M. 8, 180).

Ebenso wird aus Bromacetophenon und Anilin β-Phenylindol entsprechend dem Schema:

$C_6H_5NH.C\begin{cases}CHBr\\C_6H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}C.C_6H_5 + HBr$ (Möhlau Ber. 15, 2480; Wolff Ber. 20, 428; E. Fischer; Schmidt Ber. 21, 1071),

aus Methylanilin und Bromacetophenon α-Methyl-β-Phenylindol:

$$C_6H_6N(CH_3).C\begin{matrix}CHBr\\C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH\\N(CH_3)\end{matrix}C.C_6H_5 + HBr \text{ gewonnen.}$$

Aus β-Bromlävulinsäure und Aethylanilin entsteht in gleicher Weise unter Abspaltung von CO_2 α-Aethyl-$\beta\gamma$-Dimethylindol

$$C_6H_5N(C_2H_5).C\begin{matrix}CBr.CH_2.COOH\\CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}C.CH_3\\N(C_2H_5)\end{matrix}C.CH_3 + CO_2 + HBr.$$

Ueber den wirklichen Verlauf des Processes liegen directe Beobachtungen nur für die Reaction zwischen Bromacetophenon und einigen aromatischen Aminen, wie Anilin, Toluidin (NH_2R) etc. vor. Die Reaction vollzieht sich hier unter Bildung von Verbindungen der allgemeinen Form $C_6H_5CO.CH_2.NH.R$. — Erhitzt man diese Producte mit einem zweiten primären aromatischen Amin der Formel NH_2R' zum Sieden, so reagirt das letztere mit dem Acetophenonrest unter H_2O-Abspaltung im Sinne der angefügten Formeln, gleichzeitig wird der zur Bildung des Zwischenproducts gebrauchte aromatische Aminrest (NHR) abgespalten und ein Indol gebildet, dessen Benzolkern von dem aromatischen Bestandtheil des zweiten Amins (NH_2R') geliefert wird. Der Verlauf entspricht für die Reaction zwischen Bromacetophenon, Anilin und Toluidin den Formelgleichungen:

$$C_6H_5CO.CH_2.NHC_6H_5 + NH_2.C_7H_7 = C_6H_5.C\begin{matrix}CH.NHC_6H_5\\NHC_7H_7\end{matrix} + H_2O.$$

$$C_6H_5.C\begin{matrix}CH.NH.C_6H_5\\NH.C_7H_6.H\end{matrix} = C_7H_6\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}C.C_6H_5 + NH_2C_6H_5.$$

Das β-Phenylindol entsteht so aus Acetophenonanilid und Acetophenontoluid beim Kochen mit Anilin, β-Phenyl-o-toluindol aus Acetophenon-o-toluid und Acetophenonanilid beim Kochen mit Toluidin. In wie weit die Erklärung auch auf die Reaction der übrigen halogensubstituirten Ketone mit aromatischen Aminen ausgedehnt werden kann, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

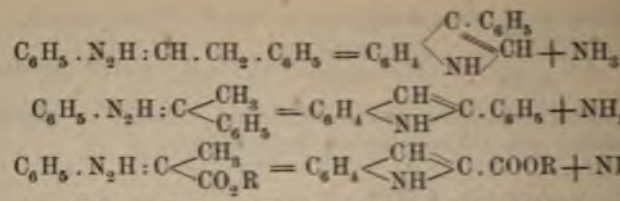
α- und β-Naphtylamin verhalten sich ganz wie Anilin. So bildet α-Naphtylamin und β-Bromlävulinsäure β-γ-Dimethyl(α)-naphtindol.

β) Durch Destillation eines Gemenges der Kalksalze des Phenyl- und Tolyl(?)-glycocolls mit ameisensaurem Kalk. Die Reaction geht unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser vor sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}H\\NH.CH_2.COO\,ca\end{matrix} + CHO.O\,ca = C_6H_4\begin{matrix}NH\\CH\end{matrix}CH + CaCO_3 + H_2O.$$

Aus Phenylglycocoll entsteht so Indol (Mauthner, Suida, M. 10, 250—254), aus Tolylcocoll wahrscheinlich Toluindol (dies. M. 11, 373—382), ein dem Naphtindol ähnliches Product konnte nicht identificirt werden.

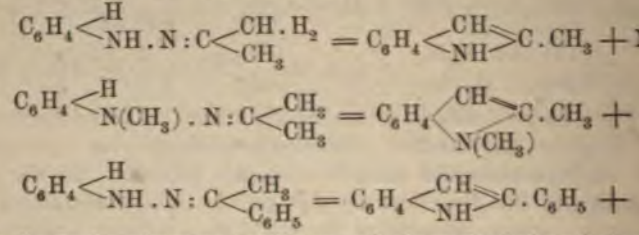
γ) Die zweckmässigste Darstellungsmethode der Verbindungen der Indolgruppe beruht auf der Umwandlung der Condensationsproducte von primären und secundären Phenyl- und Naphtylhydrazinen mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren. Die Reaction wird durch Erhitzen der primären Producte mit Chlorzink, Zinnchlorür oder Mineralsäuren bewirkt und vollzieht sich nach folgenden Gleichungen (E. Fischer Ann. 236, 116; 242, 367):



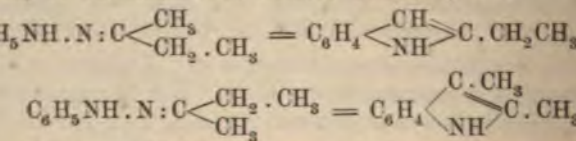
Das dem Stickstoff benachbarte C-Atom des Aldehyd-, Keton- oder Ketonsäurerestes nimmt im Indolring die β-Stellung ein, eine mit ihm verbundene Methyl- oder Methylengruppe greift unter H-Abspaltung in den Benzolkern ein. Die Methode ist anwendbar für die Hydrazinverbindungen aller gesättigten Ketone (die ungesättigten liefern Pyrazoline) und Ketonsäuren, welche neben der Carbonylgruppe einen Methyl- oder Methylenrest enthalten und für die Mehrzahl der Aldehyde.

Die Phenylhydrazone der Ketone reagiren in der erwähnten Weise meist sehr glatt beim Erhitzen mit Chlorzink auf 170—180°. Einige werden auch durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure in die entsprechenden Indole verwandelt.

Aus Acetonphenylhydrazin entsteht Methylketol, aus Acetonmethylphenylhydrazin α-β-Dimethylindol, aus Acetophenonphenylhydrazin β-Phenylindol, entsprechend den Gleichungen:



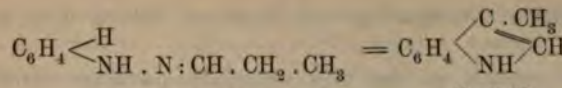
Ist die Carbonylgruppe des Ketons mit einem Methyl und einem Methylenrest verbunden, so entstehen zwei isomere Producte, z. B.

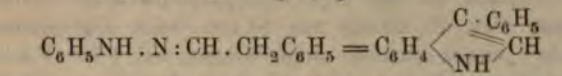


Der der letzteren Gleichung entsprechende Vorgang vollzieht sich stets in vorwiegendem Maasse, doch treten neben den Producten desselben stets die der ersteren Gleichung entsprechenden Indole auf.

Von den Hydrazinverbindungen der Aldehyde liefern die vom Acetaldehyd mit den Hydrazinen der Bezolreihe gebildeten keine Indole, weil die heftige Reaction vermuthlich die Producte zerstört. Aus dem Naphtylhydrazon desselben Aldehyds ist dagegen beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ β-Naphtindol erhalten worden.

Die Reaction vollzieht sich für die kohlenstoffreicheren Aldehyde der Fettreihe und diejenigen Aldehyde der aromatischen Reihe, deren Seitenkette mindestens 2 Glieder enthält, nach folgenden Gleichungen:

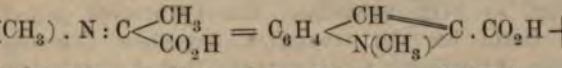




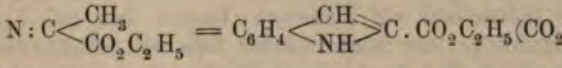
Die Umwandlung wird durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ erreicht.

Von den Hydrazonen der Ketonsäuren sind vorzugsweise die leicht zugänglichen Verbindungen der Brenztraubensäure, des Acetessigesters und der Lävulinsäure untersucht.

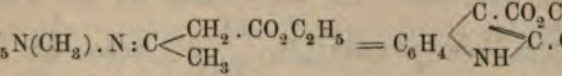
Von den Hydrazonen der Brenztraubensäure werden die mit secundären Hydrazinen gebildeten leicht und glatt beim Erwärmen mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure in Indole verwandelt. Man erhält direct Indolcarbonsäuren, z. B.



Die Condensationsproducte der primären Hydrazine werden durch Mineralsäuren verharzt oder gespalten; die Synthese der Indolderivate gelingt hier durch Anwendung der Condensationsproducte des Brenztraubensäureesters, dessen Hydrazone durch Verschmelzen mit $ZnCl_2$ zum Theil Ester der Indolcarbonsäuren, zum Theil unter gleichzeitiger Verseifung die Säuren selbst bilden.



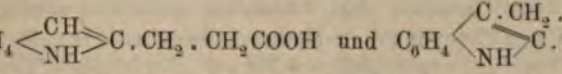
Die Verbindungen des Acetessigesters mit secundären Hydrazinen werden durch Chlorzink leicht und in guter Ausbeute in Indole übergeführt, z. B.



Die primären Hydrazone liefern nur in geringer Menge Indole; sie gehen vorzugsweise in Pyrazolverbindungen über.

Die Hydrazone der Lävulinsäure reagiren in derselben Weise mit Chlorzink wie die Ketone.

Da die Verbindung neben dem Carbonyl eine Methyl- und eine Methylengruppe enthält, so können sich 2 isomere Producte bilden, z. B. aus dem Phenylhydrazon derselben die Verbindungen:



Es entsteht, wie bei den Ketonen, in überwiegender Menge das zweite Product.

Die auf diese Weise erhaltenen in der Seitenkette substituirten Indolcarbonsäuren können nicht durch CO_2-Abspaltung in die zugehörigen Indole übergeführt werden.

2. Durch pyrogene Reaction. Die Reactionen gehen unter Abspaltung von Wasser, Wasserstoff, CO, CO_2 oder Alkylgruppen, zuweilen

unter molecularer Umlagerung vor sich und führen fast ausschliesslich zu Indol.

Dasselbe entsteht so aus m-Nitropropylbenzoësäure durch Glühen mit Kalk (Widmann Ber. 15, 2552), aus Skatol beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, aus o-Cumidin beim Glühen mit PbO (Fileti Gazz. chim. 13, 378); beim Durchleiten der Dämpfe von alkylirten Anilinen und Ortho-Toluidinen durch glühende Röhren (Baeyer, Caro Ber. 10, 1262), aus Oxal-o-toluidsäure (Mauthner, Suida M. 7, 238) und aus Tartranilid (Polikier Ber. 24, 2954) beim Erhitzen für sich oder mit $ZnCl_2$ auf 270—280°.

β-Phenylindol ensteht in pyrogener Synthese beim Durchleiten von Benzyliden-o-toluidin durch ein rothglühendes Rohr (Etard. Bull. soc. chim. 39, 531).

3. Durch Abbau von Verbindungen mit sechsgliedrigem Condensationsring.

Indol wird so beim Schmelzen von Carbostyril mit Kali (Morgen J. 1877, 788), Isatin bei der Oxydation desselben Chinonlinderivats mit MnO_4K erhalten (Friedländer Ber. 14, 1921), Methyl-ps-chlorisatin ensteht bei der Einwirkung von MnO_4K auf m-Chlorchinolinchlormethylat (La Coste, Bodewig Ber. 18, 429).

4. Recht zahlreich sind diejenigen Beactionen, welche die Darstellung der Verbindungen der Indolgruppe aus andern Gliedern derselben Gruppe gestatten.

Indol entsteht z. B: beim Erhitzen von Oxindol oder eines Reductionsproductes des Indigoblaus mit Zinkstaub (Baeyer Ann. Spl. 7, 56); Oxindol wird aus Dioxindol bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam, Dioxindol aus Isatin durch Zinkstaub und Salzsäure erhalten; Isatin entsteht aus dem Indigoblau durch Oxydation mit Salpetersäure (Knop J. 1865, 580), sein Oxim aus Oxindol bei der Einwirkung von salpetriger Säure. Methyl-ps-isatin $C_6H_4\begin{cases}CO\\N(CH_3)\end{cases}CO$ bildet sich beim Kochen von Dibrommethyloxindol $C_6H_4\begin{cases}CBr\\N(CH_3)\end{cases}CO$ mit alkoholischer Natronlauge (E. Fischer, Hess Ber. 17, 564); α- und β-Naphtisatin beim Behandeln des Reductionsproducts des α- und β-Isonitrosonaphtoxindols mit Eisenchloridlösung (Hinberg Ber. 21, 115).

Einige in β-Stellung phenylsubstituirte Indole können aus den isomeren γ-Derivaten beim Erhitzen mit Chlorzink erhalten werden. So geht γ-Phenylindol in β-Phenylindol, α-Methyl-γ-phenylindol in α-Methyl-β-phenylindol und γ-Phenyl-(β)-naphtindol in β-Phenyl-(β)-naphtindol über (E. Fischer, Schmitt Ber. 21, 1811; Jnce Ann. 255, 39).

Indol und seine Homologen können, wie an dieser Stelle bemerkt sein mag, aus ihren Carboxylverbindungen durch Abspalten von Kohlensäure erhalten werden. Die Reactionen gehen sehr leicht vor sich; sie finden häufig schon bei der Schmelztemperatur der Säuren statt, in anderen Fällen genügt kurzes Weitererhitzen, um die Abspaltung der Carboxyle herbeizuführen. Umgekehrt sind einige Indolcarbonsäuren aus den Indolen selbst

erhalten worden, indem über das auf hohe Temperatur erhitzte Gemisch derselben mit Natrium ein Kohlensäurestrom geleitet wurde.

5. Naphtoxindolderivate entstehen beim Erhitzen von α- und β-Naphtylamin und von Aethyl-β-naphtylamin mit der alkoholischen Lösung von Glyoxalnatriumbisulfit auf 100° (Hinsberg Ber. 21, 111; 25, 2545).

Die Umsetzung vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:

$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH(OH).SO_3Na\\|\\CH(OH).SO_3Na\end{matrix} = C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\rangle C.SO_3Na + NaHSO_3$$

$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix}H\\NHC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}CH(OH).SO_3Na\\|\\CH(OH).SO_3Na\end{matrix} = C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CH\\N.C_2H_5\end{matrix}\rangle C.SO_3Na + NaHSO_3.$$

Die gebildeten Producte spalten bei der Einwirkung von Mineralsäuren schweflige Säure ab und gehen in α- und β-Naphtoxindol bezw. Aethylnaphtoxindol über:

$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\rangle C.SO_3Na + HCl = C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\rangle CO + SO_2 + NaCl.$$

Unterwirft man diese Oxindole der Reduction und behandelt die erhaltenen Producte mit Oxydationsmitteln, so bilden sich die entsprechenden Naphtisatinderivate.

Indogenide werden bei der Condensation von Indoxyl mit Aldehyden und Ketonsäuren erhalten. Die Vereinigung der Componenten geschieht beim Erhitzen derselben für sich oder bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure.

Die Reactionen verlaufen unter Wasseraustritt in der Weise, dass ein Sauerstoffatom der Aldehyd- bezw. Ketogruppe, die Wasserstoffatome dem in seiner Pseudoform reagirenden Indoxyl entzogen werden, z. B.:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\rangle CH_2 + CHO.C_6H_5 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\rangle C{=}CHC_6H_5 + H_2O$$

(Baeyer Ber. 16, 2197, 2199).

Die analog constituirten Producte des Pseudoisatins, in welchen das γ-C-Atom durch zwei einwerthige Reste substituirt ist, entstehen bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Gemenge von Isatin mit Toluol, Phenol und Dimethylanilin (Baeyer, Lazarus Ber. 18, 2639), z. B.

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\rangle CO + 2C_6H_5.CH_3 = C_6H_4\langle\begin{matrix}C(C_6H_4.CH_3)_2\\NH\end{matrix}\rangle CO + H_2O.$$

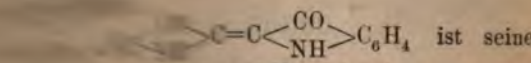
Mit thiophenhaltigem Benzol bildet Isatin das in seiner Zusammensetzung nicht genügend aufgeklärte Indophenin.

Indirubin $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\rangle C{=}C\langle\begin{matrix}CO\\C_6H_4\end{matrix}\rangle NH$ bildet sich bei der Condensation von Isatin mit Indoxyl durch Vermittelung von verdünnter Sodalösung (Bayer Ber. 14, 1745). Die Reaction, welche wie in den vorher an-

unter molecularer Umlagerung [illegible] des Pseudoindoxyls zu Indol.

Dasselbe entsteht [illegible] Kalk (Widmann Ber. 15, [illegible] glühendes Rohr, aus [illegible] 13, 378); beim Durchleiten [illegible] Toluidinen durch glühende [illegible] o-toluidsäure (Mauthner Ber. 24, 2954) beim [illegible]

entsteht in ganz analoger Weise bei [illegible] wässerige Lösung eines Gemenges



ist seiner

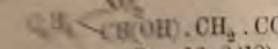
β-Phenylindol [illegible] Benzyliden-o-toluidin [illegible] 39, 531).

3. Durch Abbau [illegible]

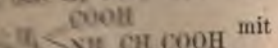
Indol wird [illegible] J. 1877, 788), [illegible] MnO_4K erhalten [illegible] der Einwirkung [illegible] Bodewig Ber. [illegible]

4. Recht [illegible] Phosphor und Acetylchlorid (Baeyer, Verbindung [illegible] und den Isatinäthern durch Reduction

Indol [illegible] oder Jodwasserstoffsäure (Baeyer producte [illegible] schwefelsäure bei der Oxydation mit wird aus [illegible] Chem. 3, 257), aus Indoxylsäure durch amalgam[illegible] an der Luft oder durch saure Oxydations- Isatin [illegible] concentrirte Schwefelsäure (Baeyer Ber. (Knop [illegible] o-Nitrophenylpropiolsäure auf die Soda- [illegible]säure (Baeyer); durch Reduction von salpet[illegible] beim Erhitzen von o-Nitrophenyloxyacryl- [illegible] und beim Kochen von o-Nitrophenylpropiol- von [illegible]säure (Baeyer Ber. 13, 2260); aus o-Nitro- (E[illegible] durch Alkali (Baeyer, Drewsen Ber. 15, 2860), beim Re[illegible] o-Nitrophenyl-β-milchsäure



[illegible] Ber. 16, 2212), beim Schmelzen von Brom- [illegible] und Oxydation der wässerigen Lösung des Products [illegible] Ber. 35, 3889), beim Zusammenschmelzen von Chlor- [illegible] und Natron und Oxydation des Products durch Luft [illegible] Ber. 35, 3889) und beim Eindampfen von Phenyl-



mit Kalkwasser und Erhitzen [illegible] Lufttritt (Heumann Ber. 23, 3433).

[illegible] selbst sind Homologe und Substitutionsproducte [illegible] Methoden erhalten worden:

[illegible] condensirt sich in alkalischer Lösung mit Aldehyd, [illegible] zu Indigoblau. Die Reaction verläuft in [illegible] folgenden Gleichungen dargestellten Phasen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CHO\end{matrix} + CH_2CHO = C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH(OH).CH_2.CHO\end{matrix}$$

$$2C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH(OH).CH_2.CHO\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4 + 2CH_2O_2 + 2H_2O$$

(Baeyer, Drewsen Ber. 15, 2860). Substituirte o-Nitrobenzaldehyde führen in gleicher Weise zu substituirten Indigoblaus.

b) Phenylglycocoll $C_6H_5.NH.CH_2COOH$ geht beim Schmelzen mit Kali, (an Stelle der Kalischmelze kann auch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure treten, Ber. 24, 1476), Lösen der Schmelze in Wasser und Durchleiten von Luft in Indigoblau über (Heumann Ber. 23, 3043, 3431; 24, 977). Homologe des Phenylglycocolls bilden in gleicher Weise homologe Indigos. Tolylglycocoll bildet z. B. Tolylindigo $\left(C_7H_6<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=\right)_2$, Aethylphenylglycin $C_6H_5.NH(C_2H_5).CH_2.COOH$ Diaethylindigo

$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N(C_2H_5)\end{matrix}>C=\right)_2.$$

c) Halogen substituirte o-Nitroacetophenone bilden beim Kochen mit Akalien halogensubstituirte Indigos (Gevekoht Ann. 221, 230).

Das Indol, die meisten methylsubstituirten Homologen desselben, fast sämmtliche phenylirte Indole und von den bekannten Naphtindolen die dem α-Naphthylamin entsprechenden, sind feste krystallinische Körper. Die Mehrzahl der im Stickstoffatom des Pyrrolkerns methylirten Verbindungen, die im Condensationsring durch höhere Alkyle (Aethyl-, Propyl-, Pentyl-) substituirten (mit einer Ausnahme), das β-Phenylindol und die zur Zeit bekannten Naphtindole der β-Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Die Hydroverbindungen der alkylirten Indole sind ölig, das einzige bekannte Hydroproduct der phenylirten Verbindungen ist fest und krystallinisch.

Von den genauer bekannten Hydroverbindungen der Naphtindole sind die der β-Reihe flüssig, Hydro-(α)-naphtindol ist krystallinisch.

Viele Indole destilliren bei gewöhnlichem Druck, im Vacuum sind sie sämmtlich unzersetzt flüchtig.

Indol und seine alkylsubstituirten Homologen besitzen schwach basische Eigenschaften. Sie lösen sich meist in concentrirten, einige, wie Skatol, auch in verdünnten Mineralsäuren. Die Salze sind indess wenig beständig und können nur in wenigen Fällen aus den alkoholischen Lösungen isolirt werden.

Dagegen liefern alle mit Pikrinsäure wohl charakterisirte, krystallinische Verbindungen.

Von den phenylsubstituirten Indolen besitzen einige, wie α-Phenylindol und α-β-Diphenylindol, keine basischen Eigenschaften. Sie verbinden sich nicht mit Pikrinsäure. Die übrigen geben krystallisirte Pikrate, lösen sich zum Theil in concentrirten Mineralsäuren und werden aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt.

[illegible] Einige [illegible] bilden mit Mineral- [illegible]

[illegible] der Indole treten, [illegible] z. B. [illegible] schwach sauer. [illegible] sammtlich deutliche Basen, [illegible] Aus den Lösungen [illegible]

[illegible] für alle ein- [illegible]

[illegible] welche nicht gleich- [illegible] in alkoholischer [illegible] Die Färbung ist beim [illegible] durch Skatol her- [illegible] und die Napht- [illegible]

[illegible] Homologen sind durch [illegible] und Napht- [illegible]

[illegible] unter Zusatz von ent- [illegible] Reihe von Indolen Acetylverbin- [illegible]

[illegible] zugleich in der β- und [illegible] Indole unter Bildung von Nitrosaminen ein; die [illegible] Verbindungen: α-β-γ-Trimethylindol [illegible] das Product ist jedenfalls als Derivat [illegible]

[illegible] wird Indol, seine monomethylirten [illegible] in Chinolinderivate verwandelt (s. hydrirte [illegible]

[illegible] Monomethylindole α-, β- und γ- condensiren sich unter [illegible] mit Benzaldehyd; beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und [illegible] rothe Farbstoffe; β-Methylketol vereinigt sich auch mit [illegible] und Diazokorpern zu Condensationsproducten.

[illegible] sind sammtlich fest, krystallinisch, geruchlos [illegible] die Fichtenspahnreaction. Die Carboxylgruppe verleiht [illegible] Eigenschaften. Die Säuren bilden mit Alkalien und [illegible] beständige, krystallisirende Salze. Der basische Charakter der Verbindungen ist in den Carbonsäuren noch weniger ausgeprägt als in den freien Indolen, doch scheinen alle Indolsäuren zur Bildung krystallisirter Pikrate befähigt zu sein.

Oxindol $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ NH \end{matrix} CO$ und seine Homologen (Atroxindol $C_6H_4 \begin{matrix} CHCH_3 \\ NH \end{matrix} CO$, α-Methyloxindol $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ N.CH_3(?) \end{matrix} CO$ und α- und β-Napht-

oxindol $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CO$) sind feste, krystallinische Körper; eine äthylirte Verbindung, deren Constitution nicht genügend aufgeklärt ist $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\N.C_2H_5\end{matrix}>CO \text{ oder } C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\N\end{matrix}=COC_2H_5\right)$, ist flüssig.

Oxindol vereinigt basische und saure Eigenschaften. Es ist in verdünnten Säuren unter Bildung beständiger Salze löslich, löst sich andererseits auch in Alkalien leicht auf und bildet ein gut charakterisirtes Silbersalz.

Atroxindol besitzt nur noch saure Eigenschaften, löst sich daher leicht in verdünnten Alkalien und verbindet sich nicht mit Säuren.

Die Naphtoxindole sind fast indifferent; sie sind in Säuren ganz unlöslich; die α-Verbindung wird auch von Alkalien nicht aufgenommen, β-Naphtoxindol löst sich in heisser, concentrirter Kalilauge.

Der Eintritt negativer Substituenten in die aromatischen Kerne der Verbindungen erhöht die sauren und schwächt die basischen Eigenschaften derselben ab. Brom-, Tribrom- und Nitrooxindol sind in Alkalien leicht löslich, verbinden sich aber nicht mit Mineralsäuren.

Das Wasserstoffatom der Imidgruppe des Oxindols ist durch den Acetylrest ersetzt worden. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich kein Nitrosamin, sondern, indem die Pseudoform $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\N\end{matrix}=C.OH$ in Reaction tritt, Isatoxim $C_6H_4<\begin{matrix}C=NOH\\N\end{matrix}C.OH$. — Von dieser Pseudoform leiten sich wohl auch die Naphtoxindolsulfosäuren ab.

Bei der Einwirkung von PCl_5 geht Oxindol in Dichlorindol, beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° in o-Amido-α-toluylsäure über.

Indoxyl $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>CH$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CH_2$ ist ein wenig beständiges, wasserlösliches Oel. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich in concentrirter Salzsäure unverändert auf, wird aber von verdünnter Salzsäure (ebenso in wässeriger Lösung) verharzt. Die Hydroxylgruppe verleiht der Verbindung phenolartigen Charakter, welcher in der Löslichkeit des Indoxyls in Aetzalkalien seinen Ausdruck findet. Krystallisirte Salze sind weder mit Säuren noch mit Alkalien erhalten worden.

Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe kann durch Alkyle unter Bildung von Aethern ersetzt werden. Diese Aether besitzen keine phenolartigen, dagegen etwas verstärkte basische Eigenschaften; die Aethylverbindung z. B. bildet ein beständiges, krystallisirendes Pikrat.

Die Imidgruppe des Indoxyls ist durch Alkyle, die Nitrosogruppe und den Rest des Diazobenzols substituirt worden.

Das Wasserstoffatom der in β-Stellung befindlichen CH-Gruppe der normalen Form wird in der Indoxylsäure durch den Rest — COOH vertreten. Die wenig beständige Säure wird schon beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Indoxyl zersetzt. Ihr Aethylester besitzt phenolartigen Charakter, löst

sich in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Kohlensäure gefällt. Die isomere Aethersäure $C_6H_4 \begin{matrix} C \cdot OC_2H_5 \\ NH \end{matrix} \!\!> C \cdot COOH$ besitzt die Eigenschaften einer starken Säure.

Die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe der Pseudoform sind durch den Rest $=N \cdot OH$ und die Reste von Aldehyden, Ketonsäuren und von Verbindungen der Indolgruppe ersetzt worden. In den letzten Fällen bilden sich Indogenide und Körper der Indigoblaugruppe.

Indigoblau wird aus dem Indoxyl bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln leicht und in quantitativer Ausbeute erhalten; in alkalischer Lösung geht die Oxydation schon bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs vor sich. — In ähnlicher Weise können auch die meisten Derivate des Indoxyls in Indigoblau umgewandelt werden.

Physiologisch wichtig ist die Indoxylschwefelsäure, deren Kaliumsalz einen normalen Bestandtheil des Harns der Pflanzenfresser bildet und von Fleischfressern nach Eingabe von Indol abgeschieden wird. Synthetisch entsteht die Säure aus Indoxyl bei der Einwirkung von Kaliumpyrosulfat.

Dioxindol $C_6H_4 \begin{matrix} CH(OH) \\ NH \end{matrix} \!\!> CO$ ist eine farblose, krystallinische Verbindung, welche mit einem und zwei Aequivalenten der Basen und einem Aequivalent der Säuren beständige Salze bildet.

Das Wasserstoffatom der Imidgruppe wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid durch den Acetylrest, bei der Einwirkung von salpetriger Säure durch die Nitrosogruppe ersetzt.

Oxydationsmittel führen Dioxindol in Isatin, Reductionsmittel in Oxindol über. Die Acetylverbindung setzt sich mit Barytwasser schon in der Kälte zu Acetyl-o-amidomandelsäure um.

Isatin und seine Homologen entsprechen, wie schon vorher bemerkt, in ihrem chemischen Verhalten den tautomeren Formeln $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ N \end{matrix} \!\!> C \cdot OH$ und $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} \!\!> CO$.

Die in γ-Stellung befindliche CO-Gruppe kann durch stickstoffhaltige zweiwerthige Reste substituirt werden; die Bindung tritt zwischen dem Kohlenstoff des Isatinkerns und dem Stickstoffatom des Substituenten ein. Derartige Reste sind die Oximidgruppe $=NOH$, deren Hydroxylrest weiterer Substitution fähig ist, der Rest der Amidobenzoësäure $=N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, des Phenylhydrazins $=N \cdot NHC_6H_5$, des Hydrazins $—NH—NH—$, ferner Imid- und substituirte Imidgruppen, wie $=NH$, $=NC_6H_5$, $=NC_7H_7$ etc. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isatin entsteht eine ganze Reihe, wahrscheinlich durch ähnliche Substitution gebildeter Producte, deren Constitution bisher nicht genügend aufgeklärt ist.

Die in β-Stellung befindliche CO-Gruppe der Pseudoform besitzt eine

ähnliche, wenn auch geringere Reactionsfähigkeit; sie ist durch die Oximidgruppe und den Rest des Phenylhydrazins (?) substituirt worden.

Beide Ketogruppen treten bei der Einwirkung von o-Diaminen unter Azinbildung in Reaction.

Die Mehrzahl derjenigen Isatinderivate, welche durch Substitution der in β-Stellung befindlichen Gruppe gebildet werden, leiten sich indess von der normalen Form $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>C.OH$ ab. Unter diesen Derivaten sind die wichtigsten die durch Eintritt von Alkylen in die Hydroxylgruppe entstehenden Isatinäther wie $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>C.OC_2H_5$. Energisch wirkende Reagentien können auch die ganze Hydroxylgruppe verdrängen. Beispielsweise wird durch Phosphorpentachlorid ein Chloratom an Stelle derselben eingeführt. Das entstehende Isatinchlorid besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>C.Cl$.

Derivate der α-Stellung werden natürlich ausschliesslich von der Pseudoform gebildet. In den bekannten Verbindungen ist die Imidgruppe derselben durch Kohlenwasserstoffreste $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\,C_2H_5\end{matrix}>CO,\ C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\,C_6H_5\end{matrix}>CO\right)$, Säureradikale $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\,C_2H_3O\end{matrix}>CO\right)$ und die Nitrosogruppe substituirt.

Das Isatin und seine Homologen sind feste, krystallinische, intensiv gefärbte Körper. Die Verbindungen besitzen schwach sauren Charakter; sie lösen sich in verdünnten Aetzalkalien unter Bildung von Alkalisalzen, aus denen durch doppelte Umsetzung Salze der Schwermetalle erhalten werden können.

Die Salze sind wenig beständig; die der Alkalien zersetzen sich schon bei längerem Stehen der verdünnten Lösung unter Wasseraufnahme und Bildung von isatinsauren Salzen, wie $C_6H_4<\begin{matrix}CO.COOK\\NH_2\end{matrix}$, in der Wärme und in concentrirter alkalischer Lösung geht diese Umsetzung sehr rasch vor sich. Die Salze des Isatins besitzen augenscheinlich die Constitution $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>C.OMe$, da aus ihnen bei der Einwirkung von Alkyljodiden nur Aether der normalen Form, wie $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>COC_2H_5$ erhalten werden. Diese Aether sind sehr unbeständige Verbindungen; sie gehen schon beim Aufbewahren unter theilweiser Verseifung in die sogenannten Isatoide wie $C_8H_4NO_2.C_2H_5 + C_8H_5NO_2$ über. Durch verdünnte Alkalien werden sie schon in der Kälte verseift.

Die isomeren Aether der Pseudoform, wie $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N(C_2H_5)\end{matrix}>CO$ werden aus Dialkylderivaten des Isonitrosopseudoindoxyls, wie $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N.C_2H_5\end{matrix}>C=N.OC_2H_5$

durch Reduction und nachfolgende Oxydation und aus den α-substituirten Indolcarbonsäuren durch Umwandlung in bromirte Oxindole und Kochen derselben mit Wasser erhalten.

Die Alkyle sind in diesen Aethern sehr fest gebunden; in starken Alkalien lösen sich die Verbindungen zu Salzen von substituirten Isatinsäuren, wie $C_6H_4<^{CO.COOK}_{NHC_2H_5}$, welche beim Ansäuern wieder in die Pseudoisatinäther zurückverwandelt werden (ähnlich verhält sich Acetylpseudoisatin, doch ist die Bindung des Säurerestes weniger fest als die der Alkyle).

Die CO-Gruppen verleihen den Isatinen ketonartigen Charakter. Die Verbindungen geben mit Alkalibisulfiten krystallinische Additionsproducte, mit Hydroxylamin Oxime, mit Phenylhydrazin Hydrazone. Die grosse Anzahl der durch Einwirkung von Ammoniak und der Amine entstehenden Verbindungen erklärt sich ebenfalls durch die mannigfaltigen Condensationen der Ketone mit diesen Basen.

Die Pseudoform verhält sich wie ein Orthodiketon (Azinbildung).

Die durch Eintritt von zwei Kohlenwasserstoffresten an Stelle des Sauerstoffatoms der in γ-Stellung befindlichen CO-Gruppe entstehenden indogenartigen Verbindungen, wie $C_6H_4<^{C(C_6H_4.CH_3)_2}_{NH\quad CO}$ bilden farblose Krystalle, welche das chemische Verhalten der eingetretenen Substituenten zeigen. Das angeführte Toluolisatin und die dem Anisol entsprechende Verbindung $C_6H_4<^{C(C_6H_4.OCH_3)_2}_{NH\quad CO}$ sind in Säuren und Alkalien unlöslich, Phenolisatin $C_6H_4<^{C(C_6H_4.OH)}_{NH\quad CO}$ besitzt die Alkalilöslichkeit der Phenole, Dimethylanilinisatin $C_6H_4<^{C(C_6H_4.N(CH_3)_2)_2}_{NH\quad CO}$ löst sich in verdünnten Säuren.

Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure bilden die Isatine der Benzolreihe (nicht die Naphtisatine) blaue Farbstoffe. Die entstehenden schwefelhaltigen Verbindungen werden als Indophenine bezeichnet und sind als Condensationsproducte der Isatine mit Thiophen (Indophenin $= C_8H_5NO + C_4H_4S - H_2O$) aufzufassen.

Isatinchlorid geht durch Reductionsmittel in Indigoblau über; die Chloride der homologen und substituirten Isatine geben in gleicher Weise Derivate des Indigos.

Die aus Indoxyl einerseits und Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure andrerseits entstehenden Indogenide sind lebhaft gefärbte, krystallinische Verbindungen. Benzaldehydindogenid besitzt schwach basische Eigenschaften, das Brenztraubensäurederivat ist eine starke Säure.

Die Verbindungen der Indigoblaugruppe schliessen sich den Indogeniden aufs engste an. Sie enthalten, wie diese, den Indogenrest $C_6H_4<^{CO}_{NH}>N=$,

der in β-Stellung mit einem zweiten gleichen oder ähnlichen Rest verbunden ist.

Die Constitution des Indigos ist mit grosser Wahrscheinlichkeit aus den synthetischen Darstellungsweisen Dank der grundlegenden Arbeiten Baeyers erschlossen worden. Der Farbstoff setzt sich danach, wie schon vorher erwähnt wurde, aus zwei Indogenresten zusammen und ist als ein vollkommen symmetrisches Gebilde der Form $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$ aufzufassen.

Von den Derivaten des Indigos bilden sich die meisten durch Substitution der Benzolkerne; Substituenten sind Chlor- und Bromatome, Nitro-, Amido-, Sulfo-, Carboxyl- und substituirte Hydroxylgruppen. Von Derivaten der Condensationsringe sind bisher nur drei, eine Diäthyl-, Diacetyl- und Dibenzoylverbindung erhalten worden, deren Substituenten die Wasserstoffatome der Imidgruppen ersetzen.

Das Indigoblau und seine Derivate sind lebhaft gefärbte, meist krystallinische Verbindungen. Die Mehrzahl derselben sublimirt unzersetzt. Mit wenigen Ausnahmen sind die Verbindungen tiefblau gefärbt, die Dämpfe sind roth.

Indigo selbst und diejenigen seiner Derivate, deren Substituenten keinen ausgeprägten chemischen Charakter besitzen, sind fast indifferente, nur durch ihre Löslichkeit in kalter concentrirter Schwefelsäure schwach basisch erscheinende Verbindungen. Deutlich basische Eigenschaften besitzen die Amidoderivate, saure die carboxylirten Verbindungen und die Sulfosäuren.

Indigoblau und seine Sulfosäuren finden als wichtige Farbstoffe in der Technik ausgedehnte Verwendung.

Durch Reductionsmittel werden die intensiv gefärbten Verbindungen der Indigoblaugruppe in farblose Hydroproducte verwandelt. Die dem Indigoblau entsprechende Stammform dieser Reihe von Verbindungen, das Indigoweiss, reagirt wie Indoxyl und Isatin tautomer im Sinne der Formeln:

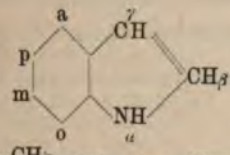
$C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>C-C<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>C_6H_4$ und $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CH-CH<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$.

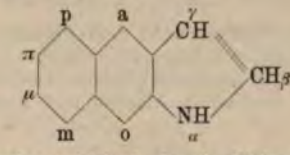
Von der ersten leitet sich die Diacetylverbindung

$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\N(C_2H_3O)\end{matrix}>C-\right)_2,$$

von der letzteren das isomere Derivat $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N(C_2H_3O)\end{matrix}>CH-\right)_2$ ab.

Indigoweiss und die erste dieser Acetylverbindungen besitzten phenolartigen Charakter, das isomere Diacetylderivat ist indifferent.





Indol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>CH$. Aus Nitrophenylacetaldehyd durch Zinkstaub und NH_3 und aus o-Amidochlorstyrol mit Natriumalkoholat (Lipp Ber. 17, 1072), aus.

329665B

o-Nitrozimmtsäure (Baeyer, Emmerling Ber. 2, 680; Beilstein, Kuhlberg, Ann. 163, 141), aus Benzoyl-o-amidophenylacrylsäure (Walter Ber. 25, 1265), aus Chloraldehyd und Dichloräther mit Anilin (Berlinerblau M. 8, 181), aus Phenylhydrazinbrenztraubensäure mit $ZnCl_2$ (E. Fischer Ber. 19, 1567), durch Destillation von Phenylglycocoll mit Kalk (Mauthner, Suida M. 10, 250), aus m-Nitropropylbenzoësäure (Widmann Ber. 15, 2552), aus Skatol, aus o-Cumidin (Fileti, Gazz. chim. 13, 378), aus alkylirten Anilinen und Toluidinen (Baeyer, Caro Ber. 10, 692, 1263), aus Oxal-o-Toluidsäure (Mauthner, Suida M. 7, 238), aus Tartranilid (Polikier Ber. 24, 2954), aus Aethylenphenylendiamin d. Oxydat. und nachfolg. Erhitzen mit Zinkstaub (Prudhomme, Bull. soc. chim. 28, 558), aus Carbostyril (Morgan J. 1877, 788), aus Oxindol, Betinindol und anderen Indolderivaten durch Erhitzen für sich oder mit Zinkstaub (Baeyer Ann. Spl. 7, 56; Ber. 12, 459), aus Eiweisskörpern (Nencki Ber. 7, 1593; 8, 336; Engler, Janecke Ber. 9, 1411; Nencki J. pr. (2) 17, 98, Brieger Z. ph. Chem. 3, 141; E. Salkowski Z. ph. Chem. 8, 462). Findet sich in den Fäces — Blättrige Krystalle. Schmp. 52°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253—254° (corr. Ber. 22, 1976). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in heissem Wasser, leicht in Aether und Alkohol.

α-Acetylindol $C_6H_4\langle^{CH}_{N(CO.CH_3)}\rangle^{CH}$. Aus Indol- und Essigsäureanhydrid (Zatti, Ferratini Ber. 23, 1359). Gelbes Oel. Siedet bei 14 mm gegen 152°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

γ-Acetylindol $C_6H_4\langle^{C.CO.CH_3}_{NH}\rangle^{CH}$. Aus Indol und Essigsäureanhydrid (Baeyer Ber. 12, 1314), aus β-Indolcarbonsäure und Eisessig (Zatti Ber. 22, 662; vgl. 23, 1359). Kleine Nadeln. Schmp. 188—189°. Sublimirt in Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol.

γ-Indolacetoxim $C_6H_4\langle^{C=C(NOH).CH_3}_{NH}\rangle^{CH}$ (Zatti Ber. 22, 663). Kleine Nadeln. Schmp. 144—147°.

αγ-Diacetylindol $C_6H_4\langle^{C=CO.CH_3}_{N.CO.CH_3}\rangle^{CH}$. Aus β-Indolcarbonsäure neben γ-Acetylindol (Zatti Ber. 22, 644). Blättchen. Schmp. 147—150°. Sublimirt in Nädelchen. Wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Benzol.

Nitrosoindol $C_{16}H_{12}N_4O_2$. Das Nitrat entsteht aus Indol und rauchender HNO_3 (Nencki Ber. 8, 772; Moleculargew. Zatti, Ferratini, Atti d. Ac. d. Linc. 1891. I. Sem. 347). Es bildet rothe mikroskopische Nadeln, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol. Die freie Verbindung ist sehr unbeständig.

Hydrazoindol $C_{16}H_{18}N_2$ (?). Aus salpetersaurem Nitrosoindol durch Schwefelammonium (Nencki Ber. 8, 772). Gelbe Nadeln. Schmp. 140°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Aether.

Dichlorindol $C_6H_4\langle^{CCl}_{NH}\rangle^{CCl}$. Aus Oxindol oder Dioxindol mit PCl_5 (Bayer Ber. 12, 457). Blättchen. Schmp. 103—104°. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Benzoindol $C_6H_5CO.C_6H_3\langle^{CH}_{NH}\rangle^{CH}$ aus Benzoindolcarbonsäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt. (Ruhemann, Blackmann Chem. Soc. I, 1889, 618). Krystallinisch. Schmp. 144—145°.

Retinindol $(C_8H_8NO)x$ oder C_8H_9NO. Aus Dichlorindol mit HJ (Baeyer Ber. 12, 1313). Amorph. Löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Alkali.

---

p-Toluindol $CH_3.C_6H_3\langle^{CH}_{NH}\rangle CH$. Aus p-Toluindol-β-carbonsäure durch Erhitzen (Raschen Ann. 239, 226). Nadeln. Schmp. 58,5°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

α-Methylindol $C_6H_4\langle^{CH}_{N.CH_3}\rangle CH$. Durch Erhitzen von Methylindolcarbonsäure auf 205° (E Fischer, Hess Ber. 17, 562) und von o-Methylamidophenylchloräthylen mit Natriumäthylat auf 130—140° (Lipp Ber. 17, 2510). Gelbliches Oel. Sdp. 240—241° bei 720 mm. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phtalylmethylindol $(C_9H_8N)_2C_8H_4O_2$. Aus Methylindol, Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (E. Fischer Ann. 242, 382). Prismen. Schmp. 300°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Aceton. Unlöslich in verdünnten Alkalien.

Benzylidenmethylindol $(C_9H_8N)_2CH.C_6H_5$. Aus Methylindol, Benzaldehyd und $ZnCl_2$ (E. Fischer Ber. 19, 2988; Ann. 242, 377). Prismen. Schmp. 197°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig.

Methyldichlorindol $C_6H_4\langle^{CCl}_{N.CH_3}\rangle CCl$. Aus Dichlorindol durch Alkali und Methyljodid (Baeyer Ber. 15, 786). Lange glänzende Nadeln Schmp. 58—59°. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

Dihydro-α-methylindol $C_6H_4\langle^{CH_2}_{N\ CH_3)}\rangle CH_2$. Aus Methylindol mit Zinkstaub und Salzsäure (Wenzing Ann. 239, 246). Flüssig. Sdp. 216° bei 728 mm. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

β-Methylindol $C_6H_4\langle^{CH}_{NH}\rangle C.CH_3$ (Methylketol). Aus o-Nitrophenylaceton durch Reduction (Baeyer, Jackson Ber. 13, 187); aus Acetonphenylhydrazon mit $ZnCl_2$ (E. Fischer Ann. 236, 126).

α-Acetylmethylketol $C_6H_4\langle^{CH}_{N.COCH_3}\rangle C.CH_3$. Aus Methylketol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Magnanini Ber. 21, 1936). Flüssig. Sdp. 200—210° bei 40 mm.

γ-Acetylmethylketol $C_6H_4\langle^{C.COCH_3}_{NH}\rangle C.CH_3$. Aus Methylketol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Jackson Ber. 14, 880; E. Fischer Ann. 242, 379). Farblose Nadeln. Schmp. 195—196°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heissem Benzol.

Phenylhydrazinderivat $C_6H_4\langle^{C.C(N_2HC_6H_5).CH_3}_{NH}\rangle C.CH_3$. Aus γ-Acetylmethylketol und Phenylhydrazin (E. Fischer Ann. 242, 380). Blättchen. Schmp. 134—138°. Löslich in Benzol und verdünnten Säuren.

Benzylidenmethylketol $C_6H_5CH\langle^{CH_3.C—NH}_{C—C_6H_4}\rangle C—C_6H_4$. Aus Methylketol und Benzaldehyd (E. Fischer Ann. 242, 373); aus Dimethylrosindol durch Zinkstaub und NH_3 (E. Fischer, Wagner Ber. 20, 817). Feine Blättchen. Schmp. 246—247°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, leichter in Eisessig.

m-Nitrobenzylidenmethylketol $NO_2.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$. Aus 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. Methylketol (E. Fischer Ann. 242, 374). Kleine Krystalle. Bräunt sich bei 250°, schmilzt bei 263°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

m-Amidobenzylidenmethylketol $NH_2.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$. Aus der Nitroverbindung durch Reduction mit Zinkstaub und NH_3 (E. Fischer Ann. 242, 375). Flocken. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dimethylrosindol $C_6H_5.C(C_9H_8N).C_9H_7N$ (?). Aus Methylketol, Benzoylchlorid und

$ZnCl_2$ (E. Fischer, Wagner Ber. 20, 815). Kleine röthliche Prismen. Schmp. ca. 270°. Löslich in Alkohol.

Amidomethylketol $C_6H_4\begin{cases}C(NH_2)\\NH\end{cases}>C.CH_3$. Aus Benzolazomethylketol durch Sn und HCl (Wagner Ann. 242, 385). Blättchen. Schmp. 112—113°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Verbindung C_9H_7NO. Aus Amidomethylketol mit $FeCl_3$ (Wagner Ann. 242, 387). Gelbe Blättchen. Sintert bei 212°, schmilzt bei 225° unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in Alkohol, leichter in heissem Aceton.

Benzolazomethylketol $C_6H_5N_2.C\begin{cases}C(CH_3)\\C_6H_4\end{cases}>NH$. Aus Methylketol und Diazobenzolchlorid (Wagner Ann. 242, 384). Orangegelbe Blättchen. Schmp. 115—116°. Destillirt theilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Dinitromethylketol $C_9H_7N(NO_2)_2$. Durch Nitriren von Methylketol (Zatti, Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. I. Sem. 376—378). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Wenig löslich in Wasser, Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Eisessig. (Amorphe isomere oder identische Verbindung s. ibid.)

Hydromethylketol $C_6H_4\begin{cases}CH_2\\NH\end{cases}>CH.CH_3$. Aus Methylketol durch Sn und HCl (Jackson Ber. 14, 883). Oel. Sdp. 227—228° bei 742 mm. Starke Base.

Nitrosohydromethylketol $C_9H_{10}N.NO$. Aus HCl-Hydromethylketol und $NaNO_2$ (Jackson Ber. 14, 883). Gelbe Krystalle. Schmp. 54—55°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Ligroïn.

Hydromethylketolhydrazin $C_9H_{10}N.NH_2$. Aus Nitrosohydromethylketol durch Zinkstaub und alkoholische Essigsäure (Wenzing Ann. 239, 245). Prismen. Schmp. 40—41°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heissem Ligroïn.

Acetylhydromethylketol. Aus Hydromethylketol mit Essigsäureanhydrid (Jackson Ber. 14, 883). Nadeln. Schmp. 55—56°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroïn.

Verbindung $C_9H_{10}N.CS.NHC_6H_5$. Aus Hydromethylketol und Phenylsenföl (Wenzing Ann. 239, 246). Prismen. Schmp. 100—101°. Leicht löslich in Aether.

γ-Methylindol $C_6H_4\begin{cases}C.CH_3\\NH\end{cases}>CH$ (Skatol). Durch Reduction von Indigo (Bayer Ber. 13, 2339); aus nitrocuminsaurem Baryt (Fileti, Gazz. chim. 13, 358); aus Propionaldehyd-phenylhydrazin mit $ZnCl_2$ (E. Fischer Ann. 236, 138), durch Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Glycerin (O. Fischer, Grimm Ber. 16, 710); durch Schmelzen von Eiweiss mit Kali (Nencki J. pr. (2) 17, 98; Zeitschr. phys. Chem. 4, 371), durch Fäulniss von Eiweiss (Nencki ibid.; E. und H. Salkowski Ber. 12, 651); durch Destilliren von HCl-Strychnin mit Kalk (Stöhr Ber 20, 811, 1108; Löbisch, Malfatti M. 9, 629). In den Fäces. — Glänzende Blättchen. Schmp. 95°. Sdp. 265—266° bei 755 mm. — Schwer löslich in Wasser.

β-Acetylskatol $C_6H_4\begin{cases}C.CH_3\\NH\end{cases}>C.CO.CH_3$. Aus Skatol durch Acetylchlorid und $ZnCl_2$ (Magnanini Ber. 21, 1938). Lange feine Nadeln. Schmp. 147—148°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether. Mit Wasserdampf flüchtig.

Acetylskatoxim $C_6H_4\begin{cases}C.CH_3\\NH\end{cases}>C.C(NOH).CH_3$. Kleine Nadeln. Schmp. 119°.

Benzylidendiskatol $C_6H_5CH(C_9H_8N)_2$. Aus Skatol, Benzaldehyd und $ZnCl_2$ (Wenzing Ann. 239, 241). Krystalle. Schmp. 140—142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

Hydroskatol $C_6H_4\begin{cases}CH.CH_3\\NH\end{cases}>CH_2$. Aus Skatol mit Zink und HCl (Wenzing Ann. 239, 242).

Flüssig. Sdp. 231—232° bei 744 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn.

α-Methyl-p-tolindol $CH_3C_6H_3<\begin{matrix}CH\\N.CH_3\end{matrix}>CH$. Aus Methyl-p-tolindolcarbonsäure bei 220 bis 230° (Hegel Ann. 232, 216). Flüssig. Sdp. 242—245°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

β-Methyl-p-tolindol $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C.CH_3$. Aus Aceton-p-tolylhydrazon mit $ZnCl_2$ (Raschen Ann. 239, 227). Fest. Schmp. 114—115°. Unzersetzt destillirbar. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

α-β-Dimethylindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\N\ CH_3\end{matrix}>CH_3$ (Methyl-methylketol). Aus Aceton-methylphenylhydrazon mit $ZnCl_2$ und aus α-β-γ-Dimethylindolcarbonsäure bei 200—205° (Degen Ann. 236, 153). Feine Nadeln. Schmp. 56°. Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, heissem Ligroïn und conc. HCl.

Hydro-α-β-dimethylindolammoniumjodid $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\N.CH_3\\CH_3J\end{matrix}>CH.CH_3$. Aus Hydro-β-methylindol durch Methylirung (Zatti, Ferattini Gazz. chim. XX, 565). Weisse Blättchen. Schmilzt im geschlossenen Rohr bei 200—202°. Hydroxyd und Chlorhydrat sind zerfliesslich.

α-γ-Dimethylindol $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_3\\N.CH_3\end{matrix}>CH$. Aus Propyliden-methylphenylhydrazin mit $ZnCl_2$ (Degen Ann. 236, 163). Flüssig. Sdp. 230—255°.

β-Dimethyldihydrindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>C(CH_3)_2$. Durch Kochen von i-Propyl-o-amidobenzylalkohol und Destillation des Products (Paal, Laudenheimer Ber. 25, 2977). Farbloses Oel. Sdp. 210°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren.

β-γ-Dimethylindol $C_6H_4<\begin{matrix}C\ CH_3\\NH\end{matrix}>C.CH_3$. Aus dem Phenylhydrazon des Methylaethylketons durch $ZnCl_2$, aus Methylindolessigsäure bei 220—230° (E. Fischer Ann. 236, 128) und aus Anilin und β-Bromlävulinsäure (Wolff Ber. 20, 429; 21, 123). Glänzende Blättchen. Schmp. 106°. Sdp. 285° bei 750 mm. Wenig löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Nitrosoverbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_3\\N.NO\end{matrix}>C.CH_3$ (E. Fischer Ann. 236, 131). Gelbe Nadeln. Schmp. 61—62°.

Hydro-β-γ-Dimethylindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH.CH_3\\NH\end{matrix}>CHCH_3$. Aus Dimethylindol durch Zinkstaub und HCl (E. Fischer Ann. 242, 371). Flüssig. Sdp. 229—231° bei 750 mm.

(α)-Dimethylindol $C_{10}H_{11}N$. Beim Stehen einer Lösung von HCl-α-Dimethylpyrrol in verdünnter H_2SO_4 (Dennstedt Ber. 21, 3429.) Flüssig. Sdp. 275°.

(β)-Dimethylindol $C_{10}H_{11}N$. Analog aus β-Dimethylpyrrol (Dennstedt Ber. 21, 3439). Flüssig. Sdp. ca. 270°.

o-β-γ-Trimethylindol $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C.CH_3\\NH\end{matrix}>C.CH_3$. Aus β-Bromlävulinsäure und o-Toluidin (Wolff Ber. 21, 3362). Blättchen. Schmp. 79°. Sdp. 282—283°. Löslich in Alkohol.

p-β-γ-Trimethylindol $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C.CH_3\\ NH\end{matrix}>C.CH_3$. Aus β-Bromlävulinsäure und p-Toluidin (Wolff Ber. 21, 3361). Blättchen. Schmp. 121,5°. Sdp. 297°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol $CHCl_3$ und Ligroïn.

Nitrosoderivat $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C.CH_3\\ N.NO\end{matrix}>C.CH_3$ (Wolff Ber. 21, 3362). Gelbe Nadeln. Schmp. 73°.

α-β-γ-Trimethylindol $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_3\\ N.CH_3\end{matrix}>C.CH_3$. Aus Methylanilin und Methyl-α-chloräthylketon (Vladeska Bull soc. chim. (3) 16, 807—836). Flüssig. Sdp. 280°.

Diphendimethylindol $CH_3C<\begin{matrix}CH\\ NH\end{matrix}>C_6H_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH\\ NH\end{matrix}>C.CH_3$. Aus Diphenylendiacetonhydrazin durch $ZnCl_2$ (Arheidt Ann. 239, 212). Schmp. 270°. Unzersetzt destillirbar. Schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig.

α-Aethylindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ N.C_2H_5\end{matrix}>CH$. Aus Aethylindolcarbonsäure bei 185—190° (E. Fischer, Hess Ber. 17, 566). Flüssig. Sdp. 247°.

γ-Aethylindol $C_6H_4<\begin{matrix}C.C_2H_5\\ NH\end{matrix}>CH$. Durch Destillation eines Gemenges von Anilin, Milchsäure, $ZnCl_2$ und Sand. (Pictet, Duparc Ber. 20, 3415). Flüssig. Sdp. 282 bis 284° (corr.). Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ etc.

α-Aethyl-p-tolindol $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH\\ N.C_2H_5\end{matrix}>CH$. Durch Erhitzen von Aethyl-p-tolindolcarbonsäure über den Schmelzpunkt (Hegel Ann. 232, 218). Flüssig. Sdp. 253 bis 255°.

Aethylmethylketol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ N.C_2H_5\end{matrix}>C.CH_3$. Aus Methylketol, Methyljodid und Alkohol (E. Fischer, Steche Ann. 242, 362). Flüssig. Sdp. 287—288°.

β-Methyl-γ-äthylindol $C_6H_4<\begin{matrix}C.C_2H_5\\ NH\end{matrix}>C.CH_3$. Aus dem Phenylhydrazon des Methylpropylketons durch $ZnCl_2$ (E. Fischer Ann. 236, 132). Flüssig. Sdp. 291—293° bei 750 mm. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

α-Aethyl-β-γ-dimethylindol $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_3\\ N.C_2H_5\end{matrix}>C.CH_3$. Aus β-Bromlävulinsäure und Aethylanilin (Wolff Ber. 21, 3363). Gelbliches Oel. Sdp. 280—282°.

γ-Isopropylindol $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_3H_7)\\ NH\end{matrix}>CH$. Aus dem Phenylhydrazon des Isovaleraldehyds durch $ZnCl_2$ (Trenkler Ann. 248, 106). Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; erstarrt im Kältegemisch. Sdp. 287—288° bei 752 mm. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Hydro-γ-isopropylindol $C_6H_4<\begin{matrix}CHC_3H_7\\ NH\end{matrix}>CH_2$. Aus Isopropylindol mit Zinkstaub und HCl (Trenkler Ann. 248, 108). Flüssig. Sdp. ca. 260°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

p-γ-Diisopropylindol $C_3H_7.C_6H_3<\begin{matrix}C.C_3H_7\\ NH\end{matrix}>CH$. Beim Stehen einer Lösung von Isopropyl-

pyrrol oder HCl-Diisopropyldipyrrol in verdünnter H_2SO_4 (Dennstedt Ber. 21, 3430). Nadeln. Schmp. 65°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 295—300°. Zerfliesst in Alkohol, Aether und Eisessig. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

Acetylderivat $C_{14}H_{18}N.C_2H_3O$. Aus Diisopropylindol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Dennstedt Ber. 21, 3436). Nadeln. Schmp. 185—186°.

Benzylidendiisopropylindol $C_6H_5CH(C_{14}H_{18}N)_2$. Aus Diisopropylindol mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ (Dennstedt Ber. 21, 3435). Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 162—165°.

γ-Pentylindol $C_6H_4\langle{}^{C\,C_5H_{11}}_{NH}\rangle CH$. Aus dem Phenylhydrazon des Oenanthaldehyds durch $ZnCl_2$ (Trenkler Ann. 248, 109). Flüssig. Sdp. 345—347° bei 753 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

α-Benzylindol $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N.CH_2C_6H_5}\rangle CH$. Aus Benzylindolcarbonsäure bei 212—215°. (Antrick Ann. 227, 363). Derbe Nadeln. Schmp. 44,5° Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc.

α-Phenylindol $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N.C_6H_5}\rangle CH$. Aus Phenylindolcarbonsäure bei 200—210° (E. Fischer, Hess Ber. 17, 568, Pfülf Ann. 239, 221). Gelbliches Oel. Sdp. 326—327° bei 757 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

β-Phenylindol $C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.C_6H_5$. Durch Kochen von Phenacylanilid oder Phenacyltoluid mit Anilin (Möhlau Ber. 15, 2480; Bischler, Brion Ber. 25, 2868), aus Phenacylanilid durch Destillation oder Behandeln seines HCl-Salzes mit PCl_5 (Möhlau Ber 18, 165), aus Phenacylbromid und Methylanilin (Culmann Ber. 21, 2596), aus dem Phenylhydrazon des Acetophenons mit $ZnCl_2$ (E. Fischer Ann. 236, 133), aus Phenacetaldehydphenylhydrazon durch $ZnCl_2$ (E. Fischer, Schmidt Ber. 21, 1072), aus γ-Phenylindol durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ (E. Fischer, Schmidt Ber. 21, 1811), aus o-Benzylidentoluidin durch pyrogene Synthese (Etard, Bull. soc. chim. 39, 531), aus o-Nitrodesoxybenzoïn durch Zinkstaub und NH_3 (Pictet Ber. 19, 1065). Blättchen. Schmilzt bei 186°, siedet oberhalb 360°. Leicht sublimirbar. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwerer in Alkohol.

Nitrosoverbindung $C_6H_4\langle{}^{C(NO)}_{NH}\rangle C.C_6H_5$ (?). Aus β-Phenylindol, Eisessig und $NaNO_2$ (Möhlau Ber. 15, 2487; E. Fischer, Schmidt Ber. 21, 1073). Gelbe, spitzrhombische Blättchen. Schmilzt unter Bräunung gegen 258° (244 M., 247 Bischler, Brion). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln Giebt die Nitrosoreaction nicht.

Amido-β-phenylindol $C_{14}H_{12}N_2$. Aus der Nitrosoverbindung mit Zinkstaub und NH_3 (E. Fischer, Schmidt Ber. 21, 1074). Glänzende Schuppen. Schmp. 174°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzyliden-β-Phenylindol $C_6H_5CH(C_{14}H_{10}N)_2$. Aus Benzaldehyd und β-Phenylindol (E. Fischer, Schmidt Ber. 21, 1074). Feine Blättchen. Schmp. 262—263°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{14}H_{10}N.N_2.C_6H_2Br_3.HCl$. Aus β-Phenylindol und Tribromdiazobenzolchlorid (Möhlau, Ber. 15, 2491). Orangegelbe Prismen. Schmp. 149—150°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_{14}H_{10}N.N_2.C_6H_4.SO_3H$. Aus β-Phenylindol und p-Diazobenzolsulfosäure (Möhlau Ber. 15, 2491). Rothbraune, metallglänzende Schüppchen. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_{14}H_{10}N.N_2C_6H_2Br_2.OH$. Aus β-Phenylindol und Dibrom-p-diazophenol (Möhlau Ber. 15, 2491). Gelbgrüne Prismen. Schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

Hydro-β-Phenylindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CH.C_6H_5$. Aus β-Phenylindol mit Zinkstaub und HCl (E. Fischer, Schmidt Ber. 21, 1075). Krystalle. Schmp. 46°.

γ-Phenylindol $C_6H_4<\begin{matrix}C.C_6H_5\\NH\end{matrix}>CH$. Aus Phenylacetaldehydphenylhydrazon durch alkoholische HCl (E. Fischer, Schmidt Ber. 21, 1811). Feine Blättchen. Schmp. 88 bis 89°. Fast unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Nitrosoverbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C.C_6H_5\\N.NO\end{matrix}>NH$. Aus γ-Phenylindol durch Eisessig und $NaNO_2$. (Jnce Ann. 253, 37). Mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmp. 60 bis 61°. Leicht löslich in Benzol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Alkohol und Ligroïn.

β-Phenyl-o-tolindol $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C.C_6H_5$. Durch Erhitzen von Phenacylanilid oder Phenacyl-o- oder p-toluid mit o-Toluidin (Bischler, Brion Ber. 25, 2870—73). Säulenförmige weisse Nadeln oder warzenförmige Aggregate. Schmp. 118—119°. Destillirt unter 10 mm bei 250°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Ligroïn.

Nitrosoverbindung $C_{15}H_{12}N.NO$. Gelbrothes Krystallpulver. Schmilzt bei 232° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, reichlich in warmem Eisessig.

Benzylidenverbindung $C_6H_5CH(C_{15}H_{12}N)_2$. Aus dem Indol und Benzaldehyd (Bischler, Brion Ber. 25, 2871). Weisse, warzenförmig angeordnete Nadeln. Schmp. 255 bis 256°. Fast unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$, wenig löslich in Alkohol, leicht in warmem Aceton.

β-Phenyl-p-tolindol $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C.C_6H_5$. Durch Kochen von Phenacyl-p-toluidin oder Phenacylanilid mit p-Toluidin (Bischler, Brion Ber. 25, 2874/75). Weisse mikrokrystallinische Blättchen. Schmp. 213°. Siedet unter 25 mm bei ca. 250°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, warmem Aether und Eisessig, schwer in Ligroïn.

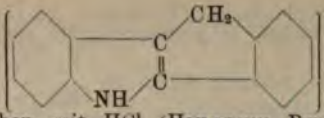
Nitrosoverbindung $C_{15}H_{12}N.NO$. Gelbrothes Pulver. Schmp. 262°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, reichlich in Eisessig.

β-Phenylchlorindol $C_6H_3Cl<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C.C_6H_5$ (Cl in a- oder o-Stellung). Durch Kochen von Phenacyl-m-chloranilid oder Phenacyl-o-toluid mit m-Chloranilin (Bischler, Brion Ber. 25, 2876). Kleine weisse Blättchen. Schmp. 181—182°. Leicht löslich in Alkohol, reichlich in Benzol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig beim Erwärmen, fast unlöslich in Ligroïn. Destillirt unter 10 mm gegen 260°.

Nitrosoverbindung $C_{14}H_9ClN.NO$. Gelbrothes Pulver. Schmp. 228—229°. Löslich in Eisessig.

α-Methyl-β-phenylindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\N.CH_3\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Acetophenonphenylhydrazon durch $ZnCl_2$ (Degen Ann. 236, 155); aus Acetophenonmethylanilid durch $ZnCl_2$ (Städel Ber. 21, 2197; Culmann Ber. 21, 2596); aus α-Methyl-γ-phenylindol durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ (Jnce Ann. 253, 39). Farblose Nadeln. Schmp. 101°. Unzersetzt destillirbar. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, heissem Alkohol und Ligroïn.

β-Phenyl-γ-benzylindol $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_2C_6H_5\\NH\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Dibenzylketonphenylhydrazon durch alkoholische HCl (Trenkler Ann. 248, 113). Sechsseitige Säulen. Schmp. 100 bis 101°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C-CH_2\\ \|\\ NH-C\end{matrix}>C_6H_4$  . Aus Hydrindonphenylhydrazon durch Kochen mit HCl (Hausmann Ber. 22, 2021). Weisse rhombische Tafeln oder Nadeln. Bräunt sich bei 225°, schmilzt bei 235°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

α-Methyl-γ-phenylindol $C_6H_4<\begin{matrix}C.C_6H_5\\ \|\\ N.CH_3\end{matrix}>CH$. Aus Phenacetaldehydphenylhydrazon durch alkoholische HCl (Jnce Ann. 253, 38). Farblose Krystalle. Schmp. 64—65°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Ligroïn.

α-β-Diphenylindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \|\\ N.C_6H_5\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Acetondiphenylhydrazin durch $ZnCl_2$ (Pfülf Ann. 239, 223). Gelbes Oel. Siedet oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

β-γ-Diphenylindol $C_6H_4<\begin{matrix}C.C_6H_5\\ \|\\ NH\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus dem Hydrazon des Desoxybenzoïns durch $ZnCl_2$ oder alkoholische HCl (E. Fischer Ann. 236, 136). Krystalle. Schmp. 122—123°. Unzersetzt destillirbar. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

(α)-Naphtindol $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\ \|\\ NH\end{matrix}>CH$. Durch Destillation von (α)-Naphtindolcarbonsäure (Schlieper Ann. 239, 234). Blättchen. Schmp. 174—175°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser, schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

(β)-Naphtindol $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\ \|\\ NH\end{matrix}>CH$. Aus Aethyliden-β-naphtylhydrazin durch $ZnCl_2$ und aus Naphtylhydrazonbrenztraubensäureester durch $ZnCl_2$ (Schlieper Ann. 236, 177). Flüssig. Siedet oberhalb 360°; unter 18 mm bei 222°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn, wenig in Wasser.

β-Methyl-(α)naphtindol $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\ \|\\ NH\end{matrix}>C.CH_3$. Aus Aceton-(α)-naphtylhydrazon durch $ZnCl_2$ (Schlieper Ann. 239, 237). Feine Nadeln. Schmp. 132°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

β-Methyl-(β)-naphtindol $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\ \|\\ NH\end{matrix}>C.CH_3$. Aus Aceton-β-naphtylhydrazon durch $ZnCl_2$ (Schlieper Ann. 236, 181). Flüssig. Sdp 314—320 bei 223 mm. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Hydro-β-methyl-(β)-naphtindol $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2\\ NH\end{matrix}>CHCH_3$. Aus Methyl-(β)-naphtindol durch Zink und HCl (Schlieper Ann. 236, 183). Gelbes Oel. Sdp. 190—200° bei 20 mm

γ-Methyl-(α)-naphtindol $C_{10}H_6<\begin{matrix}C.CH_3\\ \|\\ NH\end{matrix}>CH$ Aus α-Naphtylamin mit Chloraceton (Reissert Junghahn Ber. 25, 2699). Blättchen. Schmp. 198°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Acetylverbindung $C_{11}H_{10}N.COCH_3$. Aus dem Naphtindol mit Essigsäureanhydrid (Reissert, Junghahn Ber. 25, 2700). Röthliche Nädelchen. Schmp. 228°. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und kaltem Alkohol, ziemlich schwer in heissem Alkohol und Benzol.

β-γ-Dimethyl-(α)-Naphtindol $C_{10}H_6<\begin{matrix}C.CH_3\\ \|\\ NH\end{matrix}>C.CH_3$. Aus β-Bromlävulinsäure und

und α-Naphtylamin (Wolff Ber. 21, 3365). Kleine Krystalle. Schmp. 150°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Benzol.

β-γ-Dimethyl-(β)-naphtindol $C_{10}H_6\langle^{C.CH_3}_{NH}\rangle C.CH_3$. Aus Methyl-($\beta$)-naphtindolessigsäure bei 210° (E. Fischer Ann. 242, 370). Sechsseitige Tafeln. Schmp. 126°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Hydro-β-γ-dimethyl-(β)-naphtindol $C_{10}H_6\langle^{CHCH_3}_{NH}\rangle CHCH_3$. Aus der vorstehenden Verbindung mit Zink und HCl (E. Fischer Ann. 242, 370). Gelbes zähflüssiges Oel.

Isomeres (?)-β-γ-Dimethyl-(β)-naphtindol $C_{10}H_6\langle^{C.CH_3}_{NH}\rangle C.CH_3$. Aus β-Bromlävulinsäure und β-Naphtylamin (Wolff Ber. 21, 3363). Täfelchen. Schmp. 132°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig.

β-Phenyl-(β)-naphtindol $C_{10}H_6\langle^{CH}_{NH}\rangle C.C_6H_5$. Aus γ-Phenyl-(β)-Naphtindol durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 170° und aus Acetophenon-β-naphtylhydrazin durch $ZnCl_2$ (Jnce Ann. 253, 42). Weisse Krystallbüschel. Schmp. 129—130°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

γ-Phenyl-(β)-naphtindol $C_{10}H_6\langle^{C.C_6H_5}_{NH}\rangle CH$. Aus Phenacetaldehyd-$\beta$-naphtylhydrazon durch alkoholische HCl (Jnce Ann. 253, 40). Farblose Nadeln Schmilzt bei 216° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und heissem Ligroïn.

Oxyäthylmethylindol $C_6H_4\langle^{C.OC_2H_5}_{NH}\rangle C.CH_3$ oder $C_6H_4\langle^{CH}_{NH}\rangle C.CH_2OC_2H_5$. Aus dem Phenylhydrazon des Acetoläthyläthers durch Erhitzen mit Phenylhydrazin, Natriumacetat und Alkohol auf 85—90° (Erlenbach Ann. 269, 14—46). Rhombische Krystalle. Schmp. 143,5°. Löslich in Alkohol.

β-Indolcarbonsäure $C_6H_4\langle^{CH}_{NH}\rangle C.CO_2H$. Aus Phenylhydrazonbrenztraubensäureester durch $ZnCl_2$ und Verseifen des entstehenden Esters (E. Fischer Ann. 236, 142); durch Schmelzen von Methylketol (β-Methylindol) oder von Acetylmethylketol mit Kali (Ciamician, Zatti Ber. 21, 1930; Magnanini Ber. 21, 1938), und aus Indol durch Erhitzen mit Natrium und CO_2 (Zatti, Feratini Ber. 23, 2296). Lange feine Nadeln. Schmilzt bei 200—201° unter Zersetzung. Destillirt, rasch erhitzt, fast unzersetzt. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

Methylester $C_9H_6NO_2.CH_3$. Kleine farblose Nadeln. Schmp. 151—152°. (Ciamician, Zatti Ber. 21, 1930).

Iminanhydrid C_9H_5NO. Aus der Säure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Ciamician, Zatti Ber. 21, 1932). Glänzende gelbe Nadeln. Schmp. 312—315°. Sublimirbar. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

γ-Indolcarbonsäure $C_6H_4\langle^{C.CO_2H}_{NH}\rangle CH$. Wird neben β-Indolcarbonsäure aus Skatol durch Schmelzen mit KHO (Ciamician, Zatti Ber. 21, 1933) und aus Indol durch Erhitzen mit Na und CO_2 (Zatti, Ferratini Ber. 23, 2296) erhalten. Weisse Blättchen. Schmilzt im geschlossenen Rohr bei 214° (218° Z. F.) unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, Aether und Essigäther.

Methylester $C_9H_6NO_2.CH_3$. Aus dem Silbersalz mit Methyljodid (Zatti, Feratini Ber. 23, 2297). Weisse flache Nadeln. Schmp. 147—148°. Löslich in verdünntem Alkohol.

o-Tolindol-β-carbonsäure $C_7H_6\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CO_2H$. Aus o-Tolylhydrazonbrenztraubensäureester durch $ZnCl_2$ und Verseifen des zunächst entstehenden Esters (Raschen Ann. 239, 228). Glänzende Nadeln. Schmilzt bei 170—171° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

p-Tolindol-β-carbonsäure $C_7H_6\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CO_2H$. Aus p-Tolylhydrazonbrenztraubensäureester durch $ZnCl_2$ etc. (Raschen Ann. 239, 225). Nadeln. Schmilzt bei 227—228° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

Aethylester $C_{10}H_8NO_2C_2H_5$. Blättchen oder Nadeln. Schmp. 158—160°.

Benzoindol-β-carbonsäure $C_6H_5CO.C_6H_3\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CO_2H$. Aus Benzophenylhydrazinbrenztraubensäureester durch $ZnCl_2$ (Ruhemann, Blackmaun Chem. Soc. 1889, I, 617). Krystalle. Schmilzt bei 284—285° unter Abgabe von CO_2.

α-Methylindol-β-carbonsäure $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(CH_3)}\rangle C.CO_2H$. Aus Methylphenylhydrazonbrenztraubensäure durch Erwärmen mit HCl (E. Fischer, Hess Ber. 17, 561). Nadeln. Schmp. 212°. Destillirt, rasch erhitzt, theilweise unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol.

Skatolcarbonsäure (α) $C_{10}H_9NO_2$. Durch Fäulniss von Fleisch oder Serumalbumin (H. und E. Salkowski Ber. 13, 191). Kleine Blättchen. Schmp. 164°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol. Giebt mit salpetriger Säure und mit Chlorkalk Färbungen.

Isomere (β)-Skatolcarbonsäure, γ-Methylindol-β-carbonsäure $C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{NH}\rangle C.CO_2H$. Aus dem Ester durch Verseifen (Arnold Ann. 246, 334); aus Skatol durch Na und CO_2 (Ciamician, Magnanini Ber. 21, 1927). Kleine Nadeln. Schmilzt bei 164—165 (165—167 C. M.) unter Abspaltung von CO_2. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Färbt sich nicht auf Zusatz von salpetriger Säure oder Chlorkalk.

Aethylester $C_{10}H_8NO_2.C_2H_5$. Aus Propionylameisensäurehydrazon durch Erwärmen mit Alkohol und H_2SO_4 (Wislicenus, Arnold Ann. 246, 334). Nadeln. Schmp. 133—134°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

Isomere (identische?) Verbindung. Aus Acetessigesterphenylhydrazid durch conc. H_2SO_4 (Nef Ann. 266, 73). Derbe Nadeln. Schmp. 134°. Gegen Alkalien beständiger als die vorstehende Verbindung.

β-Methylindol-γ-carbonsäure $C_6H_4\langle{}^{C.CO_2H}_{NH}\rangle C.CH_3$. Durch Erhitzen von Methylketol mit Na und CO_2 (Ciamician, Magnanini Ber. 21, 1926). Krystallpulver. Spaltet bei 170—172° CO_2 ab. Wenig löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton und Essigäther.

α-Methyl-o-tolindol-β-carbonsäure $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH}_{N.CH_3}\rangle C.CO_2H$. Durch Versetzen von Methyl-o-Tolylhydrazin mit Brenztraubensäure und Erwärmen des Reactionsproducts mit Phosphorsäure (Hegel Ann. 232, 220). Feine Nadeln. Schmp. 209—210°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Methyl-p-tolindol-β-carbonsäure $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH}_{N.CH_3}\rangle C.CO_2H$. Aus Methyl-p-Tolylhydrazonbrenztraubensäure durch Salzsäure (Hegel Ann. 232, 216). Nadeln. Schmilzt bei 221° unter Zersetzung. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

α-Aethylindol-β-carbonsäure $C_6H_4\langle^{CH}_{N\,.\,C_2H_5}\rangle C\,.\,CO_2H$. Aus Aethylphenylhydrazonbrenztraubensäure durch HCl (E. Fischer, Hess Ber. 17, 565). Nadeln. Schmp. 183°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, löslich in Wasser und heissem Ligroïn.

α-Benzylindol-β-carbonsäure $C_6H_4\langle^{CH}_{N\,.\,CH_2C_6H_5}\rangle C\,.\,CO_2H$. Aus Phenylbenzylhydrazonbrenztraubensäure durch HCl (Antrick Ann. 227, 362). Nadeln. Schmilzt bei 195° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Aether, heissem Alkohol und Eisessig.

α-Phenylindol-β-carbonsäure $C_6H_4\langle^{CH}_{N\,.\,C_6H_5}\rangle C\,.\,CO_2H$. Aus Diphenylhydrazonbrenztraubensäure mit HCl (E. Fischer, Hess Ber. 17, 567). Nadeln. Erweicht bei 173°, schmilzt bei 176°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und absolutem Alkohol.

α-Aethyl-p-tolindol-β-carbonsäure $CH_3\,.\,C_6H_3\langle^{CH}_{N\,.\,C_2H_5}\rangle C\,.\,CO_2H$. Aus Aethyl-p-tolylhydrazonbrenztraubensäure durch HCl (Hegel Ann. 232, 118). Schmp. 202°. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

α-β-Dimethylindol-γ-carbonsäure $C_6H_4\langle^{C\,.\,CO_2H}_{N\,.\,CH_3}\rangle C\,.\,CH_3$. Aus dem Aethylester mit alkohol. KHO (Degen Ann. 236, 157). Glänzende, sechsseitige Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 185°. Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn, ziemlich leicht in heissem Alkohol und $CHCl_3$.

Aethylester $C_{11}H_{10}NO_2\,.\,C_2H_5$. Aus Methylphenylhydrazinacetessigester durch $ZnCl_2$ (Degen Ann. 236, 157) Feine Nadeln. Schmp. 95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn

β-Methylindol-γ-essigsäure $C_6H_4\langle^{C\,.\,CH_2CO_2H}_{NH}\rangle C\,.\,CH_3$. Aus Phenylhydrazonlävulinsäure durch $ZnCl_2$ und Erhitzen des Products mit alkohol. KHO (E. Fischer Ann. 236, 149). Krystallinisch. Schmilzt bei 195—200° unter CO_2-Entwickelung. Schwer löslich in heissem Wasser und $CHCl_3$, leichter in Aether und heissem Alkohol.

α-β-Dimethylindol-γ-essigsäure $C_6H_4\langle^{C\,.\,CH_2\,.\,CO_2H}_{N\,CH_3}\rangle C\,.\,CH_3$. Aus Methylphenylhydrazinlävulinsäureester durch $ZnCl_2$ und Verseifen des Products (Degen Ann. 236, 159). Blättchen. Schmp. 188°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, leichter in heissem Alkohol und $CHCl_3$.

Indoldicarbonsäure $CO_2H\,.\,C_6H_3\langle^{CH}_{NH}\rangle C\,.\,CO_2H$. Durch Verseifen des Esters (Roder Ann. 236, 168). Kleine Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung oberhalb 250°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Alkohol und heissem Eisessig.

Aethylester $C_{10}H_6NO_4\,.\,C_2H_5$. Aus Hydrazonbenzoëbrenztraubensäurediäthylester durch $ZnCl_2$ (Roder Ann. 236, 168). Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 250°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und in verdünnten Alkalien.

(α)-Naphtindol-β-carbonsäure $C_{10}H_6\langle^{CH}_{NH}\rangle C\,.\,CO_2H$. Durch Verseifen des Esters (Schlieper Ann. 239, 232). Weisse, glänzende Blättchen. Schmp. 202°. Sehr schwer löslich in heissem Wasser, schwer in Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Aethylester $C_{18}H_8NO_2 . C_2H_5$. Aus α-Naphtylhydrazonbrenztraubensäureester durch $ZnCl_2$ (Schlieper Ann. 239, 232). Lange Nadeln. Schmp. 170°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Benzol und Eisessig.

(β)-Naphtindol-β-carbonsäure $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C . CO_2H$. Aus β-Naphtylhydrazonbrenztraubensäureester durch $ZnCl_2$ und Verseifen des Products (Schlieper Ann 236, 180). Feine, glänzende Blättchen. Schmilzt bei 226° unter Entwickelung von CO_2. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Eisessig, leichter in Alkohol.

β-Methyl-(β)-naphtindol-γ-essigsäure $C_{10}H_6<\begin{matrix}C . CH_2CO_2H\\NH\end{matrix}>C . CH_3$. Aus ($\beta$)-Naphtylhydrazonlävulinsäureester durch $ZnCl_2$ (E. Fischer Ann. 242, 368). Kleine Krystalle. Schmilzt unter CO_2-Abspaltung bei 210°. Sehr schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton, Aether und Eisessig.

Indoxyl $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>CH$. Aus Indoxylsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Wasser (Baeyer Ber. 14, 1744); aus o-Nitrophenylacetylen durch Kochen mit Ammoniumdisulfit und Behandeln des Products mit Zn und NH_3; aus isatogenschwefliger Säure durch Zinkstaub und NH_3 (Baeyer Ber. 15, 56). Oel. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Geht durch Oxydation in Indigo über. Giebt ein Nitrosoderivat $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\N . NO\end{matrix}>CH$.

Aethyläther $C_6H_4<\begin{matrix}C(OC_2H_5)\\NH\end{matrix}>CH$. Durch Schmelzen von Indoxyläthersäure (Baeyer Ber. 14, 1744). Oel. Mit Wasserdampf flüchtig.

Pseudoisatin-α-oxim $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=NOH$ (Isonitroso-ps-indoxyl). Aus Indoxyläthyläthersäure durch salpetrige Säure (Baeyer Ber. 14, 1743). Gelbe, glänzende, flache Nadeln. Zersetzt sich gegen 200°.

Aethyläther $C_9H_5N_2O_2 . C_2H_5$. Aus dem Oxim mit alkoholischem Kali und Aethyljodid (ibid.). Bräunliche Blättchen. Schmp. 135°. In erwärmter verdünnter NaOH löslich.

Aethylpseudoisatin-α-Aethyloxim $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\,C_2H_5\end{matrix}>C=NOC_2H_5$. Aus Pseudoisatinoxim mit je 2 Molecülen Natriumäthylat und Aethyljodid (Baeyer Ber. 16, 2193). Gelbe Nadeln. Schmp. 99°. Wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Nitrosoindoxyläthyläther $C_6H_4<\begin{matrix}C(OC_2H_5)\\N(NO)\end{matrix}>CH$. Aus Indoxyläthyläther mit Essigsäure und $NaNO_2$ (Baeyer Ber. 15, 781). Gelbe Prismen. Schmp. 84—85°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol.

Benzolazoindoxyl $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\N . N_2C_6H_5\end{matrix}>CH$ (?). Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Indoxyl (Baeyer Ber. 16, 2190). Orangefarbene Prismen. Schmilzt bei 236° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und erwärmter NaOH.

Phenylindoxyl $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>C . C_6H_5$ (?). Durch Erhitzen von Benzoylcarbinolhydrazon mit $ZnCl_2$ (Laubmann Ann 243, 246). Amorph. Bräunt sich bei 140°, schmilzt bei 160—165°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Indoxylsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>C . CO_2H$. Aus dem Ester durch Natron (Forrer Ber. 17, 976). Krystalle. Sublimirt bei 122—123° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_9NO_3 . C_2H_5$. Durch Reduction von Isatogensäureester oder aus o-Nitrophenylpropiolsäureester durch Schwefelammonium (Baeyer Ber. 14, 1742). Farblose Prismen. Schmp. 120—121°. In Alkalien löslich, durch CO_2 aus der Lösung fällbar.

Aethyläthersäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(OC_2H_5)\\NH\end{matrix}>C.CO_2H$. Aus dem Ester durch Kochen mit alkoholischem Baryt (Baeyer Ber. 14, 1743). Blättchen. Schmp. 160°. Giebt mit salpetriger Säure Nitrosoindoxyl.

Aethylester $C_9H_5(OC_2H_5)NO_2C_2H_5$. Aus Indoxylsäureester durch Kali und Aethyljodid (Baeyer Ber. 14, 1743). Farblose Krystalle. Schmp. 98°. Liefert ein Nitrosoderivat.

Acetindoxylsäureäthylester. Aus Indoxylsäureester und Essigsäureanhydrid. Nadeln. Schmp. 138°.

Indoxylschwefelsäure $C_8H_7NSO_4$. Durch Einwirkung von $K_2S_2O_7$ auf Indoxyl in alkalischer Lösung (Baeyer Ber. 14, 1745). Wird im Organismus aus Indol gebildet (Baumann, Brieger Zeitschr. phys. Chem. 3, 254). — Im Hundeharn. — Das Kalisalz bildet glänzende Tafeln oder Blättchen. Es ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, bildet beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und beim Erhitzen mit Wasser auf 120° Indoxyl.

Oxindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CO$. Durch Reduction von Isatin (Baeyer, Knop Ann. 140, 29). Lange farblose Nadeln. Schmp. 120°. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_8H_6NO . C_2H_5$. Aus Oxindol durch Kochen der alkoholischen Lösung mit $NaOC_2H_5$ und C_2H_5J. Oel, wenig löslich in Wasser, flüchtig mit Wasserdämpfen.

Acetyloxindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\N.COCH_3\end{matrix}>CO$. Aus Oxindol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Suida Ber. 12, 1327). Lange Nadeln. Schmp. 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser mit Ligroïn, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol.

Bromoxindol C_8H_6BrNO. Aus Oxindol durch Bromwasser. (Baeyer, Knop Ann. 140, 32). — Federartige Krystalle. Schmp. 176°. Unlöslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol; löslich in Kalilauge.

Tribromoxindol $C_8H_4Br_3NO$. Aus Oxindol durch Bromwasser (ibid.). Blassviolette, federartige Krystalle. Bräunt sich bei 155°, zersetzt sich bei 270° ohne zu schmelzen. In Kali löslich.

Nitrooxindol $NO_2 . C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CO$. Aus Oxindol durch KNO_3 und Schwefelsäure (Baeyer Ber. 12, 1313). Gelbe Nadeln oder Körner. Zersetzt sich oberhalb 175°. In Alkalien und warmem Alkohol löslich.

(α)-Amidooxindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH(NH_2)\\NH\end{matrix}>CO(?)$. Aus Nitrosooxindol durch Sn und HCl (Baeyer, Knop Ann. 140, 37). Das HCl-Salz bildet Warzen; wird von Wasser zersetzt und verliert auch beim Erwärmen für sich Salzsäure.

p-Amidooxindol $NH_2 . C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CO$. Aus Dinitro-$\alpha$-toluylsäure durch Sn und HCl (Gabriel, Meyer Ber. 14, 832). Lange glänzende Spiesse, schmilzt unter Bräunung gegen 200°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und CS_2.

γ-Diazonitrosooxindolchlorid $ClN:N . C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\N(NO)\end{matrix}>CO$. Aus p-Amidooxindol durch Salzsäure und Amylnitrit (Gabriel, Meyer Ber. 14, 2332). Kleine gelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen.

Azoxindol $C_8H_6N_2O + {}^1/_2H_2O$. Aus Nitrosodioxindol durch Natriumamalgam (Baeyer, Knop. Ann. 140, 20). Würfel. Sublimirt bei 220° in Blättchen ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

o-Brom-p-amidooxindol $C_6H_2Br(NH_2)<^{CH_2}_{NH}>CO$. Aus Dibromdinitrophenylmalonsäureester durch Reduction mit Sn und HCl (Jackson, Bancroft Am. 12, 289). Mikroskopische, centrisch gruppirte, weisse Nadeln. Schmilzt bei 212° unter Schwärzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether und $CHCl_3$, löslich in heissem Wasser, heissem Alkohol und siedendem Eisessig.

p-Methylnitrosooxindol $C_9H_8N_2O_2$. Aus p-Methylisatin durch NH_2OH (Meyer Ber. 16, 2268). Lange gelbe Nadeln. Schmp. 225—226°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Kali.

p-Tolylamido-p-methyloxindol $CH_3.C_6H_3<^{CH—NH.C_7H_7}_{NH\quad\ CO}$ (?). Aus Dichloressigsäure und p-Toluidin (Duisberg Ber. 18, 191). Kleine Nadeln. Schmp. 166—167°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2.

Nitrosoverbindung $C_{16}H_{15}N_2O(NO)$. Aus p-Tolylamidomethyloxindol durch $NaNO_2$ und HCl (Duisberg Ber. 18, 193). Kleine hellgelbe Nädelchen. Schmiltzt oberhalb 220° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Ligroïn und Benzol, leichter in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Diacetylverbindung $C_{16}H_{14}N_2O(C_2H_3O)_2$. Aus Tolylamidomethyloxindol durch Essigsäureanhydrid (Duisberg Ber. 18, 193). Seideglänzende Nadeln. Schmp. 147°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether.

Methyloxindol. Aus der Dibromverbindung durch Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer HCl (Colmann Ann. 248, 120). Weisse Nadeln. Schmp. 86—88°. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. In Alkohol, Aceton, Aether und Benzol leicht löslich, löslich in heissem Wasser.

Dichlormethyloxindol $C_6H_4<^{CCl_2}_{N(CH_3)}>CO$. Aus Methylindolcarbonsäure durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf die alkalische Lösung (Colmann Ann. 248, 116). Feine weisse Nadeln. Schmp. 145—147°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Aether.

Brommethyloxindol. Aus der Dibromverbindung durch Reduction (Colmann Ann. 248, 119). Weisse glänzende Blättchen. Leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in heissem Wasser.

Dibrommethyloxindol $C_6H_4<^{CBr_2}_{N(CH_3)}>CO$. Aus Methylindol durch Natriumhypobromit (E. Fischer, Hess. Ber. 17, 564). Farblose Tafeln (aus Alkohol). Schmp. 204°. Löslich in heissem Alkohol.

Atroxindol $C_6H_4<^{CH(CH_3)}_{NH}>CO$. Aus o-Nitrohydratropasäure durch Sn und HCl (Trinius Ann. 227, 274). Kleine Nadeln. Schmp. 119°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Carbomesyl $(CH_3)_2C_6H_2<^{CH_2}_{NH}>CO$. Beim Behandeln von o-Nitrodimethylphenylessigsäure mit Sn und HCl (Wispeck Ber. 16, 1580). Nadeln. Schmp. 231 bis 232°. Sublimirt. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol und heissem Benzol.

(α)-Naphtoxindol $C_{10}H_6<^{CH_2}_{NH}>CO$. Aus der ($\alpha$)-Naphtoxindolsulfosäure durch Erwärmen des Na-Salzes mit starker Salzsäure (Hinsberg Ber. 21, 116). Farblose Nadeln. Schmp. 245°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Isonitroso(α)-naphtoxindol $C_{10}C_6<^{C=NOH}_{NH}>CO$. Aus ($\alpha$)-Naphtoxindol durch HNO_2 (Hinsberg Ber. 21, 117). Gelbrothe Nädelchen. Färbt sich bei 230° schwarz und ist bei 260° geschmolzen. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

(α)-Naphtoxindolsulfosäure $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C.SO_3H$ oder $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2\\N\end{matrix}>C.SO_3H$. Das Na-Salz wird aus α-Naphtylamin und Glyoxalnatriumbisulfit gebildet (Hinsberg Ber. 21, 116). Das Natriumsalz ist ein sandiges Kyrstallpulver. In heissem Wasser löslich. Das Silbersalz bildet weisse Blättchen.

(β)-Naphtoxindol $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CO$. Aus ($\beta$)-Naphtoxindolsulfosaurem Kalium durch Erwärmen mit starker Salzsäure (Hinsberg Ber. 21, 114). Schwach grünliche Nädelchen. Schmp. 234°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Isonitroso(β)-naphtoxindol $C_{10}H_6<\begin{matrix}C=NOH\\NH\end{matrix}>CO$. Aus dem Naphtoxindol durch HNO_2 (H. Ber. 21, 115). Feine gelbrothe Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig.

(β)-Naphtoxindolsulfosäure $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C.SO_3H$ oder $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2\\N\end{matrix}>C.SO_3H$. Das Na-Salz entsteht beim Erwärmen der alkoholischen Lösung von β-Naphtylamin mit Glyoxalnatriumbisulfit (Hinsberg. Ber. 21, 113). Sandiger Niederschlag, in heissem Wasser fast unlöslich. Das Kalisalz bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Blättchen. Die freie Säure ist nicht bekannt.

Aethyl(β)-naphtoxindolsulfosäure $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\N.C_2H_5\end{matrix}>C.SO_3H$. Das Na-Salz entsteht aus Aethyl-β-naphtylamin und Glyoxalnatriumbisulfit (Hinsberg Ber. 25, 2546). Es bildet farblose oder schwachgelbliche Nadeln. Mässig löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, schwer löslich in Alkohol. Die Säure ist in freiem Zustande nicht beständig.

Dioxindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)\\NH\end{matrix}>CO$. Aus Isatin durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig (Baeyer Ber. 12, 1309). Farblose oder gelbliche rhombische Prismen. Schmp. 180°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol

Acetyldioxindol $C_8H_6(C_2H_3O)NO_2$. Aus Dioxindol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Suida Ber. 12, 1326). Kurze Prismen. Schmp. 127°. Löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Chlordioxindol $C_8H_6ClNO_2$. Durch Chloriren von Dioxindol (Baeyer, Knop Ann. 140, 18). Gelbliche Nadeln. Bräunt sich bei 80°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Dichlordioxindol $C_8H_5Cl_2NO_2$. Aus Dioxindol (Baeyer, Knop Ann. 140, 18). Grünliche Schüppchen. Zersetzt sich oberhalb 75°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Bromdioxindol $C_8H_6BrNO_2$. Durch Bromiren von Dioxindol (Baeyer, Knop Ann. 140, 19). Gelbliche prismatische Nadeln. Färbt sich bei 135° violett, schmilzt bei 165°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dibromdioxindol $C_8H_5Br_2NO_2$. Aus Dioxindol (ibid.). Gelbrothe Blättchen. Bräunt sich bei 115°, schmilzt bei 170°. Sublimirt in rothen prismatischen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Nitrosodioxindol $C_8H_6(NO)NO_2$. Aus Dioxindol durch salpetrige Säure (Baeyer, Knop Ann. 140, 20). Gelbe Nadeln oder krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 300—310°, sublimirt bei 340° in weissen Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Dibromnitrosodioxindol $C_8H_4Br_2(NO)NO_2 + 3H_2O$. Durch Bromiren von Nitrosodioxindol (ibid.). Glänzende prismatische Nadeln. Schmp. 275°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Azodioxindol $C_8H_6N_2O_2$. Aus Nitrosodioxindol durch Eisenvitriol und KHO (ibid). Weisse prismatische Nadeln. Schmp. 300°; sublimirt bei 260° in Tafeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Kalilauge.

Methyldioxindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)\\N(CH_3)\end{matrix}>CO$. Aus Methylpseudoisatin durch Reduction mit Zn und HCl (Colmann Ann. 248, 121). Weisse Nadeln oder derbe Prismen. Schmp. 149—151°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Isatin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>C.OH$ ($C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CO$). Durch Oxydation von Indigo (Erdmann J. pr. 24, 11; Laurent J. pr. 25, 434); aus Amidooxindol mit HNO_2, $FeCl_3$ oder Cu_2Cl_6 (Baeyer Ber. 11, 1228); aus o-Nitrophenylpropiolsäure (Baeyer Ber. 13, 2259); durch Auflösen von Isatogensäureester in Soda (Baeyer Ber. 15, 55); durch Lösen von Isatogensäure in Schwefelsäure (Baeyer Ber. 14, 1742); aus Carbostyril durch Oxydation mit MnO_4K (Friedländer, Ostermaier Ber. 14, 1912); aus Nitroso-γ-oxycarbostyril durch Kochen mit HCl (Baeyer, Homolka Ber. 16, 2217); aus Anthroxansäure durch Ammoniak und Eisenvitriol (Schillinger, Wleügel Ber. 16, 2224). Gelbrothe monokline Prismen. Schmp. 200—201°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol, wenig in Aether. Giebt mit Thiophenol ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Additionsproduct $C_8H_5NO_2.C_6H_6S$ (unlöslich in Wasser).

Acetyl-ps-isatin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N.C_2H_3O\end{matrix}>CO$. Durch Kochen von Isatin mit Essigsäureanhydrid (Suida Ber. 11, 585). Gelbe prismatische Nadeln. Schmp. 141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Methyl-ps-isatin $C_9H_7NO_2$. Aus Dibrommethyloxindol durch Kochen mit alkoholischer NaOH (E. Fischer, Hess Ber. 17, 564). Rothe Nadeln. Schmp. 134°. Löslich in Wasser und Aether.

Methyl-ps-isatoxim $C_9H_7NO.NOH$. Aus Methyl-ps-isatin durch H_2SO_4-Hydroxylamin (Colmann Ann. 248, 118). Zu Büscheln vereinigte feine Nädelchen. Erweicht bei 170°, schmilzt bei 180—183°. Löslich in heissem Wasser.

Methyl-ps-isatinhydrazon $C_9H_7NO(N_2HC_6H_5)$. Aus der wässerigen Lösung von Methyl-ps-isatin oder Dibrommethyloxindol durch HCl-Phenylhydrazin (Colmann Ann. 248, 117). Kleine, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmp. 145—146°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol und Benzol.

Aethyl-ps-isatin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N(C_2H_5)\end{matrix}>CO$. Aus dem Diäthyläther des ps-Isatinoxims durch Reduction und darauf folgende Oxydation (Baeyer Ber. 16, 2193); aus Aethylindolcarbonsäure durch Natriumhypochlorit und Kochen des Products mit alkohol. NaOH (E. Fischer, Hess Ber. 17, 566). Grosse rothe Platten. Schmp. 95°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Destillirbar.

Aethyl-ps-isatin-γ-oxim $C_6H_4<\begin{matrix}C=N.OH\\N(C_2H_5)\end{matrix}>CO$. Aus Aethyl-ps-isatin mit NH_2OH (Baeyer Ber. 16, 2196). Gelbe vierseitige Prismen. Schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 160—162°.

Benzyl-ps-isatin $C_{15}H_{11}NO_2$. Aus Benzylindolcarbonsaurem Natrium durch Natriumhypochlorit (Antrick Ann. 227, 364). Lange, rothe, seideglänzende Nadeln. Schmp. 131°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Carbanilidoisatin $NH(C_6H_5)CO.C_8H_4NO_2$. Aus Isatin und Phenylcarbimid (Gumpert J. pr. (2) 32, 283). Kleine gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180—185°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoyl-ps-isatin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N(COC_6H_5)\end{matrix}>CO$. Aus Isatin und Benzoylchlorid (Schwartz J. 1863, 558). Dunkelbraun (?); aus Benzoylisatinsäure durch Erhitzen über

den Schmelzpunkt (Schotten Ber. 24, 174). Gelbe Nadeln. Schmiltzt gegen 206°. Löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether.

Phenyl-ps-isatin $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N(C_6H_5)}\rangle CO$. Aus α-Phenylindol-β-carbonsäure durch Natriumhypochlorit und Kochen des Reactionsproducts mit alkoholischer NaOH (Pfülf Ann. 239, 222). Rothe Tafeln. Schmp. 134°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Isatinmethyläther $C_8H_4NO \cdot OCH_3$. Durch Behandeln von Isatinsilber mit Methyljodid (Baeyer, Oekonomides Ber. 15, 2093). Rothe rhombische Prismen. Schmp. 101—102°. Leicht löslich in Aether, Aceton, Benzol und CS_2, schwerer in Alkohol, wenig in Ligroïn.

Methylisatoid $C_8H_4NO_2 \cdot CH_3 + C_8H_5NO_2$. Durch spontane Umwandlung von Isatinmethyläther (Baeyer, Oekonomides Ber. 15, 2094). Gelbe, zu Warzen gruppirte Nädelchen. Schmilzt bei 219° unter Zersetzung.

Isatoxim $C_6H_4\langle{}^{C=NOH}_{N=C \cdot OH}\rangle$. Aus Oxindol durch HNO_2 (Baeyer, Knop Ann. 140, 34); aus Diazonitrosooxindolchlorid durch Alkohol und HCl (Gabriel, Meyer Ber. 14, 2332); aus Isatin durch NH_2OH (Gabriel Ber. 16, 518; Baeyer, Comstock Ber. 16, 1706). Lange, feine, gelbe Nadeln. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Aethyläther $C_6H_4\langle{}^{C=N \cdot OC_2H_5}_{N=C \cdot OH}\rangle$. Aus Isatoximsilber durch Aethyljodid (Baeyer, Comstock Ber. 16, 1707). Feine gelbe Nadeln. Schmp. 138°. Löslich in Alkohol.

Diäthyläther $C_6H_4\langle{}^{C=N \cdot OC_2H_5}_{N=C \cdot OC_2H_5}\rangle$. Aus dem Silbersalz der Monoäthylverbindung durch Aethyljodid (ibid.). Krystalle.

Isatinphenylhydrazon $C_{14}H_{11}N_3O$. Aus Isatin und HCl-Phenylhydrazin (E. Fischer Ber. 17, 577) und aus den Hydrazonen der o-Nitrophenylglyoxylsäure durch Reduction mit $SnCl_2$ und HCl (Krause Ber. 23, 3619). Gelbrothe Nadeln. Schmp. 209—211°. Löslich in Alkohol, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

Hydrazoisatin $C_6H_4\langle{}^{C\langle{}^{NH}_{NH}}_{N=C \cdot OH}\rangle$. Aus Isatin und Hydrazinhydrat (Curtius Ber. 22, 2162). Gelbliche Nadeln oder Täfelchen. Wird durch Erhitzen in Stickstoff und Oxindol gespalten. Schmp. 219°.

Azoisatin $C_6H_4\langle{}^{C(N_2)}_{N=C \cdot OH(?)}\rangle$. Aus Hydrazoisatin durch Quecksilberoxyd (Curtius J. pr. (2) 44, 200, 551). Rothe Krystalle. Schmp. 161°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Eisessig und $CHCl_3$.

Dipiperidylisatin $C_8H_5NO(C_5H_{10}N)_2$. Durch Erwärmen alkoholischer Lösungen von Isatin und Piperidin (Schotten Ber. 24, 1367.) Farblose flache Prismen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether, fast unlöslich in Benzol und $CHCl_3$.

Isatinblau $C_{30}H_{30}N_5O_4$. Durch rasches Erhitzen des Dipiperidylisatins oder durch Behandeln desselben mit Säureanhydriden (Schotten Ber. 24, 1369). Blauschwarze prismatische Krystalle. Dichroïtisch. Zersetzt sich gegen 230°. Löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und $CHCl_3$.

Isatamidobenzoësäure $C_6H_4\langle{}^{C=N(^1) \cdot C_6H_4(^3)CO_2H}_{NH \quad\quad CO}\rangle$. Aus Isatin und m-Amidobenzoësäure (Schiff Ann. 210, 121). Harte gelbe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 251—253°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Amid $C_8H_5NO \cdot N \cdot C_6H_4CONH_2$. Aus Isatin und m-Amidobenzamid (Schiff Ann. 218, 192). Gelbes Krystallpulver oder orangefarbene Krystalle. Schmilzt gegen 280° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Benzylidenderivat $C_6H_5CH(C_{18}H_{10}N_2O_2)_2$. Aus dem Amid und Benzaldehyd (ibid.). Gelbes Krystallpulver.

Isatinchlorid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N=\end{matrix}>CCl$. Aus Isatin und PCl_5 (Baeyer Ber. 12, 456). Braune Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 180°. In Aether mit blauer Farbe löslich

Imesatin $C_8H_6N_2O$. Durch Einwirkung von NH_3 auf in Alkohol suspendirtes Isatin (Laurent J. pr. 25, 457). Dunkelgelbe Prismen. Unlöslich in Wasser schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol.

Isoamylimesatin $C_8H_5(C_5H_{11})N_2O$. Aus Isatin und Isoamylamin (Schiff Ann. 144, 53). Gelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Phenylimesatin $C_8H_5(C_6H_5)N_2O$. Aus Isatin und Anilin (Engelhardt J. 1855, 541) und aus Isatinanilindisulfat (Schiff Ann. 144, 53). Rothgelbe Nadeln, leicht löslich in heissem Alkohol.

Chlorphenylimesatin $C_{14}H_9ClN_2O$ und Bromphenylimesatin $C_{14}H_9BrN_2O$ entstehen aus Isatin und Chlor- eventuell Bromanilin (Engelhardt). Bilden gelbe oder rothgelbe Nadeln, löslich in Alkohol.

Aethylphenylimesatin $C_{24}H_{25}N_3O$. Aus Isatin und Aethylanilin (Schiff Ann. 144). Gelbes Pulver oder Blättchen. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol.

Imasatin $C_{16}H_{11}N_3O_3$. Durch Einwirkung von NH_3 auf in erwärmtem Alkohol suspendirtes Isatin (Laurent J. pr. 25, 459; 35, 114; Sommaruga, Reichardt Ber. 10, 433). Gelbe mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol.

Isatimid $C_{24}H_{17}N_5O_4$. Entsteht neben Imasatin (Laurent J. pr. 35, 122). Gelbe rhombische Tafeln. Unlöslich in Wasser.

Isatilim $C_{24}H_{16}N_4O_5$. Findet sich in der Mutterlauge bei der Darstellung von Imasatim und Isatimid (ibid.). Gelbe amorphe Flocken. In Kali löslich.

Isamsäure $C_{16}H_{13}N_3O_4$. Durch Abdampfen von isatinsaurem Ammoniak (Laurent J. pr. 25, 462; 35, 115). Rothe rhomboëdrische Blättchen oder hexagonale Prismen. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Isamid $C_{16}H_{11}N_4O_3$. Ensteht neben Isamsäure (Laurent J. pr. 25, 460; 35, 117). Gelbes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Diimidoisatin $C_{16}H_{12}N_4O_2$ } siehe unter den zehngliederigen Ringen.
Desoxyimidoisatin $C_{16}H_{11}N_3O_2$ }

Monoamidoisatin $C_{16}H_{11}N_3O_3$. Aus Diimidoisatin durch verdünnte KHO (Sommaruga Monatsh. 1, 579). Kleine, gelbliche Nadeln. Schmp. 250—252°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien.

Dihydromonamidoisatin $C_{16}H_{13}N_3O_3$. Aus Diimidoisatin oder Monamidoisatin durch Natriumamalgam (Sommaruga Ann. 194, 88). Feine Nadeln. Schmp. 213°. Kaum löslich in Wasser und Aether.

Oxydiimidodiamidoisatin $C_{16}H_{14}N_6O_3$. Aus Isatin und alkoholischem NH_3 bei 100°. (Sommaruga Ann. 190, 377). Lange Nadeln. Bräunt sich bei 260°, schmilzt bei 295—300°. Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Hydroisatin $C_8H_7NO_3$(?). Aus Isatin durch Zinkstaub und Essigsäure (Baeyer Ber. 12, 1309). Sehr unbeständig.

Isatochlorin $C_{32}H_{24}N_4O_5$. Aus Isatin durch Jodwasserstoffsäure bei 140° (Schützenberger Z. 1865, 629). Schwarzgrün. Amorph. Unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Isatopurpurin $C_{32}H_{28}N_4O_3$. Entsteht neben Isatochlorin (ibid.). Feine, dunkelrothe, getrocknet blaurothe Nadeln. Löslich in Eisessig.

Isaton $C_{32}H_{24}N_4O_3$. Entsteht neben Isatochlorin (ibid.). Feine, gelblich-weisse Nadeln. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Verbindungen $C_{32}H_{24}N_4O_5$ (gelbe Flocken, ziemlich leicht löslich in Alkohol) und $C_{32}H_{26}N_4O_5$ (schwer löslich in Alkohol), entstehen aus Isatin mit Wasser und PI_2 (ibid.).

Isatogensäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N—O\end{matrix}>C.CO_2H$. Aus o-Nitrophenylpropiolsäure durch H_2SO_4 (Baeyer Ber. 14, 1741). Sehr unbeständig.

setzung bei 237°. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, schwer in Benzol und $CHCl_3$, leichter in Alkohol, leicht in Aceton und Eisessig.

Isatinsulfosäure $C_8H_4NO_2 . SO_3H + 2H_2O$. Durch Oxydation von Indigoblausulfosäure (G. und A. Schlieper Ann. 120, 1). Gelbe, seideglänzende Krystalle. In Alkohol und Wasser löslich, unlöslich in Aether.

Methyl-ps-o-Tolisation $CH_3 . C_6H_3 \langle {CO \atop N(CH_3)} \rangle CO$. Aus Methyl-o-Tolindolcarbonsäure durch NaOH und Natriumhypochlorit und Kochen des Reactionsproducts mit Wasser (Hegel Ann. 232, 221). Ziegelrothe Nadeln. Schmp. 157°. Löslich in Wasser.

p-Tolisatin $CH_3 . C_6H_3 \langle {CO \atop NH} \rangle CO$. Aus p-Methylisatin-p-toluylimid durch Erwärmen mit verdünnter HCl (P. Meyer Ber. 16, 2265). Glänzende rothe Blättchen. Schmp. 187° (184°). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heisser Salzsäure. In Alkali mit violetter Farbe löslich.

Acetyltolisatinamid $C_{11}H_{11}N_2O_3$. Aus Acetyltolisatin durch alkoholisches NH_3 (Panaotovic J. pr. Chem. (2) 33, 72). Rhombische Säulen. Schmp. 141°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Tolisatinhydrazon $C_{15}H_{13}N_3O$. Aus p-Tolisatin und Phenylhydrazin (Panaotovic J. pr. Chem. (2) 33, 73). Goldgelbe Nadeln. Sublimirt unzersetzt bei 240°, schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und $CHCl_3$.

p-Tolisatindihydrazon $C_{21}H_{19}N_5$ (?). Aus Acetyltolisatin und Phenylhydrazin (Panaotovic J. pr. Chem. (2) 33, 74). Gelbe Säulen. Schmilzt bei 255° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Methyl-ps-p-Tolisatin $CH_3 . C_6H_3 \langle {CO \atop N(CH_3)} \rangle CO$. Aus Methyl-p-Tolindolcarbonsäure durch NaOH und NaClO und Kochen des Reactionsproducts mit Wasser (Hegel Ann. 232, 217). Rothe Nadeln. Schmp. 148°.

Aethyl-ps-p-Tolisatin $C_{11}H_{11}NO_2$. Aus Aethyl-p-Tolyl-p-Methylimesatin durch concentrirte HCl (Duisberg Ber. 18, 199); auch aus Aethyl-p-Tolindolcarbonsäure durch NaOH und NaOCl und Kochen des Reactionsproducts mit Wasser (Hegel Ann. 232, 219). Blutrothe Nadeln oder Prismen. Schmp. 109—110°. Destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn und heissem Wasser. Löslich in Natronlauge.

Acetyl-ps-p-Tolisatin $C_{11}H_9NO_3$. Aus dem Acetylderivat des p-Tolyl-p-Methylimesatins durch concentrirte HCl (Duisberg Ber. 18, 197); aus p-Tolisatin und Essigsäureanhydrid (Panaotovic J. pr. Chem. (2) 33, 71). Gelbe Nadeln. Schmp. 172°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn, leichter in $CHCl_3$ und Benzol.

p-Tolimesatin $C_9H_7NO . NH$. Aus p-Methylisatin-p-Tolylimid durch Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° (P. Meyer Ber. 16, 2264). Feine weiche Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

p-Tolisatinphenylimid $C_9H_7NO . NC_6H_5$. Aus p-Tolisatin und Anilin (P. Meyer Ber. 16, 2267). Gelbrothe Tafeln oder Prismen. Schmp. 239—240°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

p-Tolisatin-o-tolylimid $C_9H_7NO . NC_7H_7$. Aus p-Tolisatin und o-Toluidin (ibid.). Rothe Prismen. Schmp. 191°. Löslich in Alkohol.

p-Tolisatin-p-Tolylimid $C_9H_7NO . NC_7H_7 = CH_3 . C_6H_3 \langle {C{=}N . C_6H_4CH_3 \atop NH} \rangle CO$. Aus p-Tolisatin und p-Toluidin und durch Digestion alkoholischer Lösungen von Dichloressigsäure und p-Toluidin (P. Meyer Ber. 16, 2262). Goldglänzende Nadeln oder Blättchen. Schmp. 259°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Aethylderivat $C_{16}H_{13}N_2O . C_2H_5$. Aus p-Tolisatin-p-Tolylimid durch $NaOC_2H_5$ und C_2H_5Br (Duisberg Ber. 18, 198). Grosse, orangerothe Prismen. Schmp. 151—152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Acetylderivat $C_{16}H_{13}N_2O \cdot C_2H_3O$. Aus p-Tolisatin-p-Tolylimid durch Essigsäureanhydrid (Duisberg Ber. 18, 196). Rothe, glänzende Nadeln. Schmp. 121—122°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol.

p-Tolisatin-m-Brom-p-Tolylimid $C_9H_7NO \cdot NC_6H_3Br \cdot CH_3$. Aus p-Tolisatin und m-Brom-p-Toluidin (Meyer Ber. 19, 2267). Rothe Nadeln oder Prismen Schmp. 210°. Löslich in Alkohol.

(α)-Naphtisatin $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CO$. Durch Reduction von Isonitroso-(α)-naphtoxindol und Behandeln des Products mit $FeCl_3$ (Hinsberg Ber. 21, 117). Rothe Nädelchen. Schmp. 255°. In organischen Solventien löslich.

Phenylhydrazinverbindung $C_{10}H_6<\begin{matrix}C=N_2HC_6H_5\\NH\end{matrix}>CO$. Gelbrothe glänzende Blättchen. Schmp. 268—270° (Ber. 21, 118).

(β)-Naphtisatin $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CO$. Aus Isonitroso-(β)-naphtoxindol durch Reduction und Oxydation des Products mit $FeCl_3$ (Hinsberg Ber. 21, 115). Feine, rothe Nädelchen. Schmp. 248°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

Toluolisatin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2\\NH\end{matrix}>CO$. Aus Isatin, Schwefelsäure und Toluol (Baeyer, Lazarus Ber. 18, 2638). Glänzende Nadeln. Schmp. 200—201°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Aethyläther $C_{22}H_{18}NO \cdot C_2H_5$. Aus Toluolisatin durch Natriumäthylat und C_2H_5J und aus Aethylpseudoisatin, Toluol und H_2SO_4 (Baeyer, Lazarus Ber. 18, 2640). Blättchen. Schmp. 108°. Wird durch Erhitzen mit Alkalien und Säuren nicht verseift.

Acetylverbindung $C_{22}H_{18}NO \cdot C_2H_3O$. Aus Toluolisatin und Essigsäureanhydrid (Baeyer, Lazarus Ber. 18, 2639). Dünne Nadeln.

Toluolbromisatin $C_{22}H_{18}BrNO$. Aus Bromisatin, Toluol und H_2SO_4 (Baeyer, Lazarus Ber. 18, 2641). Nadeln. Schmp. 235°. Giebt ein in Nadeln krystallisirendes Acetylderivat.

Phenolisatin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4 \cdot OH)_2\\NH\end{matrix}>CO$. Aus Isatin, Phenol und H_2SO_4 (Baeyer, Lazarus Ber. 18, 2641). Feine Nadeln. Schmp. 220°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in Benzol und $CHCl_3$.

Acetylderivat $C_{20}H_{11}NO_3(C_2H_3O)$. Nadeln. Schmp. 185°.

Anisolisatin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2\\NH\end{matrix}>CO$. Aus Isatin, Anisol und H_2SO_4 (Baeyer, Lazarus Ber. 18, 2642). Nadeln. Schmp. 65°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dimethylanilinisatin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2\\NH\end{matrix}>CO$. Aus Isatin, Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (Baeyer, Lazarus Ber. 18, 2642). Glänzende Prismen. Schmp. 234°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Indophenin $C_{12}H_7NOS(C_8H_5NO_2 + C_4H_4S - H_2O)$. Aus Isatin durch Schütteln mit concentrirter H_2SO_4 und thiophenhaltigem Benzol (Baeyer Ber. 12, 1311; 16, 1478). Blaues Pulver. Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Eisessig.

Bromindophenin $C_{12}H_6BrNOS$. Aus Bromisatin, thiophenhaltigem Benzol und concentrirter H_2SO_4 (Baeyer ibid.). Dem Indophenin ganz ähnlich.

Dibromindophenin $C_{12}H_5Br_2NOS$. Aus Dibromisatin, thiophenhaltigem Benzol und H_2SO_4 (Baeyer, Lazarus Ber. 18, 2638)

p-Tolindophenin $C_{13}H_9NOS$. Aus p-Tolisatin, thiophenhaltigem Benzol und H_2SO_4 (P. Meyer Ber. 16, 2269). Blaues Pulver. Wenig löslich in Wasser mit schwach violetter, in Alkohol und Eisessig mit blauer Farbe.

Brenztraubensäureindogenid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C:C(CH_3).CO_2H$. Durch Einwirkung concentrirter HCl auf ein Gemisch wässeriger Lösungen von Indoxyl und Brenztraubensäure (Baeyer Ber. 16, 2199). Rothe Nadeln. Schmp. 197°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzaldehydindogenid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C:CH.C_6H_5$. Aus Indoxyl und Benzaldehyd (Baeyer Ber. 16, 2197). Orangegelbe flache Nadeln. Schmp. 175—176°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, schwerer in Aether.

p-Nitrobenzaldehydindogenid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C:CH.C_6H_4NO_2$. Aus Indoxyl und p-Nitrobenzaldehyd (Baeyer Ber. 16, 2199). Rothe Nädelchen. Schmp. 273°. Leicht löslich in Aceton.

Indirubin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\C_6H_4\end{matrix}>NH$. Aus Indoxyl und Isatin bei Gegenwart von Soda (Baeyer Ber. 14, 1745). Braunrothes Pulver. In Alkohol mit rothvioletter Farbe löslich, leichter in Eisessig. Geht durch Zn und Eisessig in Indirubinweiss über.

Aethyl-ps-Isatin-β-Indogenid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\C_6H_4\end{matrix}>N.C_2H_5$. Aus Indoxyl und Aethyl-ps-isatin bei Gegenwart von HCl (Baeyer Ber. 16, 2200). Kupferglänzende Nadeln. Schmp. 197—198°. Löslich in Alkohol, Aceton und $CHCl_3$.

Bromindirubin $C_{16}H_9BrN_2O_2$. Aus Bromisatin, Indoxyl und Soda (ibid.). Dem Indirubin ganz ähnlich.

Indileucin $C_{16}H_{12}N_2O$. Durch allmähliche Reduction von Indirubin mit Zn und Eisessig (Forrer Ber. 17, 978). Glänzende Nädelchen. Bräunt sich oberhalb 220°, ist bei 260° vollständig zersetzt. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Aceton und Eisessig.

Methyläther $C_{16}H_{11}N_2O.CH_3$. Aus Indileucin mit Natriumäthylat und CH_3J (Forrer Ber. 17, 979). Grosse, glänzende Prismen. Schmilzt bei 191—192° unter theilweiser Zersetzung. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

Triacetylindileucin $C_{16}H_9N_2O(C_2H_3O)_3$. Aus Indileucin durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Forrer Ber. 17, 980). Gelbe flache Nadeln. Schmp. 277 bis 278°.

Indigoblau $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$. Aus käuflichem Indigo durch Reduction und nachfolgende Oxydation (Fritzsche Ann. 44, 290), und Sublimation des mit HCl gewaschenen Products (Sommaruga Ann. 195, 305). Synthesen siehe vorher. Findet sich als Glykosid in Indigofera-Arten. Tiefblaue Krystalle mit kupferrothem Metallglanz. Sublimirt in rhombischen Krystallen. Die Dämpfe sind roth. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien. Löslich in kochendem Anilin, $CHCl_3$, Nitrobenzol, Phenol etc. In kalter concentriter H_2SO_4 unverändert löslich.

Diacetylindigo $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N(C_2H_3O)\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\N(C_2H_3O)\end{matrix}>C_6H_4$. Aus dem Diacetylindigweiss durch Einwirkung von salpetriger Säure und aus Indigo durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid (Liebermann, Dickhuth Ber. 24, 4131/32). Rothe Krystallblättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dibenzoylindigo $C_{16}H_8(C_7H_5O)_2N_2O_2$. Aus Indigo und Benzoylchlorid (Schwartz J. 1863, 557). Braun, amorph. Schmp. 108°. Unlöslich in Wasser und Eisessig, wenig löslich in Alkohol, löslich in Aether.

Diäthylindigo $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N(C_2H_5)\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\N(C_2H_5)\end{matrix}>C_6H_4$. Aus Aethyl-ps-isatinäthyloxim durch Ammoniumsulfhydrat (Baeyer Ber. 16, 2202). Tiefblaue, schwach kupferglänzende verfilzte Nadeln. Sublimirt unter Bildung rother Dämpfe. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Aceton, $CHCl_3$ und Ligroïn

Tetrachlorindigo $C_{16}H_8Cl_4N_2O_2$. Aus Dichlor-o-Nitrobenzaldehyd durch Aceton und NaOH (Gnehm Ber. 17, 753). Sublimirt in blauen kupferglänzenden Nadeln; die Dämpfe sind violettroth. Dem Indigo ganz ähnlich.

Dibromindigo $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. Aus Bromisatinchlorid durch Reduction mit HJ (Baeyer Ber. 12, 1315); durch Kochen von Tribrom-o-amidoacetophenon mit Soda (Baeyer Bloem Ber. 17, 968). Kleine schwarze Nädelchen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig und $CHCl_3$. In kalter, concentrirter H_2SO_4 unverändert löslich, Sublimirt unter starker Verkohlung. Dämpfe roth.

Dinitroindigo $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. Aus Nitroisatinchlorid durch Reduction mit HJ in Eisessig. (Baeyer Ber. 12, 1315.) Dunkelrothes Pulver. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig; reichlich löslich in heissem Nitrobenzol und Phenol.

Diamidoindigo $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$. Aus Dinitroindigo durch Zinkstaub und Eisessig und freiwillige Oxydation des Products (Baeyer ibid.). Dunkelblaue Flocken. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht löslich in Eisessig. Verkohlt beim Erhitzen.

Dimethoxyindigo $CH_3O.{}^{(3)}C_6H_3\langle{}^{(1)}CO_{(2)}NH\rangle C:C\langle CO^{(1)}NH_{(2)}\rangle C_6H_{3(5)}.OCH_3$. Aus Nitro-m-methoxybenzaldehyd mit Aceton und NaOH (Rieche Ber. 22, 3351). Blauviolette Nadeln. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Bidioxymethylenindigo $\left(CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C=\right)_2$. Aus Nitropiperonal, Aceton oder Brenztraubensäure und NaOH (Liebermann, Haber Ber. 23, 1566). Blaue Flocken. Sehr schwer löslich. In kalter concentrirter Schwefelsäure unverändert löslich. Giebt beim Erhitzen vorübergehend violettrothe Dämpfe.

Indigodicarbonsäure $\left(CO_2H.C_6H_3\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C=\right)_2$. Aus m-Nitroterephtalaldehydsäure $CHO.C_6H_3(NO_2)CO_2H$ mit Aceton und NaOH (Löw Ber. 18, 950); aus o-Nitrophenylpropiolcarbonsäure $CO_2H.C_6H_3(NO_2).C:C.CO_2H$ mit NaOH und Glykose (ibid.). Tiefblauer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, löslich in concentrirter H_2SO_4 und in Alkalien. Bildet grüne oder blaue Salze.

Diäthylester $C_{18}H_8N_2O_6(C_2H_5)_2$. Aus m-Nitroterephtalaldehydsäureester mit Aceton und NaOH (Löw Ber. 18, 951). Tiefblaue Flocken, sublimirt in Tafeln. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in concentirter H_2SO_4.

Tetramethoxylindigodicarbonsäure $\left((CH_3.O)_2.CO_2H.C_6H\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C=\right)_2$. Aus Nitroopiansäure mit Aceton oder Brenztraubensäure und NaOH (Liebermann Ber. 19, 352). Grüne Flocken. Unlöslich in Alkohol, Benzol. $CHCl_3$ und Aceton, wenig löslich in Eisessig, leichter in Anilin und Phenol. In Vitriolöl mit blauer Farbe löslich. Bildet rothe Dämpfe.

Indigomonosulfosäure (Phönicinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure) $C_{16}H_9N_2O_2.SO_3H$. Aus Indigo durch Vitriolöl (Dumas Ann. 48, 340; Haeffely, (Gmelin Handbuch d. org. Chem. 6, 462). Purpurfarbig. In Wasser mit blauer Farbe löslich. Die Salze sind trocken roth, in Lösung blau.

Indigodisulfosäure (Coerulinschwefelsäure) $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$. Aus Indigo durch rauchende Schwefelsäure neben der Monosulfosäure (Dumas Ann. 22, 72). Amorphe, blaue Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht durch Reductionsmittel in Indigoweissdisulfosäure (?) über. Die Salze sind blau.

Indigblauunterschwefelsäure soll neben den vorstehenden entstehen (Berzelius, Gmelins Handbuch 6, 435). Das Ammoniaksalz ist in Alkohol löslich.

Viridinschwefelsäure, Purpurin-, Flavinschwefelsäure — Zersetzungsproducte der Indigosulfosäuren durch Kalk oder Baryt — von Berzelius beschrieben.

Indigweiss $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C-C\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C_6H_4$. Aus Indigo durch Reduction mit alkalischen Reductionsmitteln (Eisenvitriol und Kalk oder NaOH, Trauben-

zucker und NaOH; unterschwefligsaures Natron) (Dumas Ann. 48, 257; Ullgren Ann. 136, 96). Grauweisse, seideglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. In Alkalien löslich, die Lösungen geben mit Metallsalzen Niederschläge.

Diacetylindigweiss $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N(C_2H_3O)\end{matrix}>CH-CH<\begin{matrix}CO\\N(C_2H_3O)\end{matrix}>C_6H_4$. Aus Indigo durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, essigsaurem Natron und Zinkstaub (Liebermann Ber. 21, 442). Fast weisse Nadeln. Schmp. 226°. Löslich in Eisessig. Unlöslich in kaltem Alkali. Nicht weiter acetylirbar.

Isomeres Diacetylindigweiss $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\N(C_2H_3O)\end{matrix}>C-C<\begin{matrix}C(OH)\\N(C_2H_3O)\end{matrix}>C_6H_4$. Aus Diacetylindigo durch Phenylhydrazin (Liebermann Dickhuth, Ber. 24, 4134). Schweres Krystallpulver. Geht durch salpetrige Säure nicht in Diacetylindigo über. Löslich in verdünnten Alkalien. Nimmt noch zwei Acetylgruppen auf.

Tetraacetylindigweiss $C_{16}H_8(C_2H_3O)_4N_2O_2$. Aus Diacetylindigo durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid, essigsaurem Natron und Zinkstaub und aus dem isomeren Diacetylindigweiss durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Liebermann, Dickhuth Ber. 24, 4134). Sandiges Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung gegen 258°. Löslich in siedendem Eisessig. Unlöslich in kalten Alkalien. In Vitriolöl mit grüner Farbe löslich.

Indigweisschwefelsäure. Das Kaliumsalz entsteht aus Indigweiss, KHO und $K_2S_2O_7$ (Baeyer Ber. 12, 1600; Baumann, Tiemann Ber. 13, 411). Wird durch Säuren unter Abscheidung von Indigweiss zerlegt.

Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O$. Aus Indigweiss durch Erhitzen mit Zinkstaub und Barytwasser (Giraud J. 1880, 586). Rothe Flocken oder rothe Körner (aus Alkohol). In verdünnter Salzsäure löslich.

Verbindung $C_{32}H_{22}N_4O_4$. Durch Erhitzen von Indigo mit Natriumhydrosulfit und NaOH (Giraud Bl. 34, 530). Dunkelroth, fast schwarz. In Alkalien mit grüner Farbe löslich.

Flavindin $C_{32}H_{24}N_4O_5$. Durch Kochen der alkalischen Lösung der vorstehenden Verbindung und Ausfällen mit HCl (ibid.). Gelb, flockig.

Oxyacetoindigotin (?) Aus Indigo durch Einwirkung von MnO_4K und Eisessig (O'Neill Chem. News 65, 124). Weisse mikroskopische Prismen. Liefert beim Kochen mit Wasser Indigoblau, Isatin, Essigsäure und einen goldgelben Körper unbekannter Constitution.

Verbindung C_8H_7NO. Aus der vorstehenden Verbindung durch Erwärmen mit Eisessig neben Indigo (ibid.).

Indoïn $C_{32}H_{20}N_4O_5$. Aus o-Nitrophenylpropiolsäure durch Behandeln der Lösung in Schwefelsäure mit Eisenvitriol; aus Indoxyl oder Indoxylsäure durch o-Nitrophenylpropiolsäure (Baeyer Ber. 14, 1742); aus Dinitrodiphenyldiacetylen $(NO_2).C_6H_4C:C.C:C.C_6H_4(NO_2)$ oder Diisatogen mit Eisenvitriol und concentrirter H_2SO_4 (Baeyer Ber 15, 52); aus Isatogenschwefliger Säure mit Vitriolöl (Baeyer Ber. 15, 56). Dem Indigo ähnlich. In kaltem Vitriolöl mit blauer Farbe löslich; giebt nur schwierig eine Sulfosäure. Löslich in Anilin und wässriger SO_2.

Indin $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Aus Isatyd, Thioisatyd oder Dithioisatyd mit alkoholischem Kali; beim Erhitzen von Isatan oder Hydrindin (Laurent J. pr. Chem. 25, 445; Ann. 72, 282); aus Dioxindol und Glycerin (Knop J. 1865, 584). Rothe mikroskopische Krystalle oder amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

Dichloridin $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$. Durch Erhitzen von Dichlorisatyd auf 200° oder durch alkoholisches Kali (Erdmann J. pr. Chem. 22, 263). Schmutzig violettes Pulver; unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure, in KHO unter Zersetzung löslich.

Tetrachlorindin $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$. Aus Tetrachlorisatyd durch Erhitzen oder durch alkoholisches Kali (ibid.) dem Dichlorindin ganz ähnlich.

Tetrabromindin $C_{16}H_6Br_4N_2O_2$. Aus Tetrabromisatyd durch Erhitzen, oder aus Indin oder Dithioisatyd durch Brom (Erdmann ibid.; Laurent J. pr. Chem. 25, 453). Schwarzroth; wenig löslich in Alkohol und Aether.

Dinitroindin $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. Aus Indin oder Hydrindin durch Kochen mit HNO_3 (Laurent J. pr. Chem. 25, 452). Violettrothes glänzendes Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether, in Alkali mit blauer Farbe löslich.

Indindisulfosäure $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$. (Vielleicht Di-oxindolsulfosäure.) Durch Oxydation von Hydrindindisulfosäure (G. & A. Schlieper Ann. 120, 23). Dunkelrother, allmählich krystallisirender Syrup. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Geht unter Wasseraufnahme ni eine wenig beständige Säure $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2$ (?) über.

Hydrindin $C_{32}H_{22}N_4O_5$ (?). Durch Erwärmen von Isatyd, Thio- und Dithioisatyd oder Indin mit alkoholischem Kali (Laurent J. pr. Chem. 25, 449; Ann. 72, 283). Gelbliche kleine Prismen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. Giebt ein krystallinisches, durch Wasser zersetzbares Kalisalz.

Hydrindindisulfosäure $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2$. Aus Indindisulfosäure durch Schwefelammonium (G. & A. Schlieper Ann. 120, 20). (Ist vielleicht Oxindolsulfosäure). Strahlig krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Leicht oxydirbar.

Leukindindisulfosäure $C_{16}H_{14}N_2O_4(SO_3H)_2$. Aus Hydrindindisulfosäure durch Kochen mit Barytwasser. (G. & A. Schlieper Ann. 120, 33). Weisse Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Isatyd $C_{16}H_{12}N_2O_4$. Aus Isatin durch Schwefelammonium (Erdmann J. pr. Chem. 24, 15; 25, 438; Laurent J. pr. Chem. 25, 436); aus Isatin mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (Laurent Ann. 72, 285); aus Dioxindol durch freiwillige (Luft)-oxydation der wässrigen Lösung (Baeyer, Knop Ann. 140, 10). Grauweisse mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

Dichlorisatyd $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4$. Aus Chlorisatin durch $NH_4.HS$ (Erdmann J. pr. Chem. 22, 261; 24, 6; Laurent J. pr. Chem 25, 442). Weisses Pulver. Wenig löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

Tetrachlorisatyd $C_{16}H_8Cl_4N_2O_4$. Aus Dichlorisatin und $NH_4.HS$ (Erdmann J. pr. Chem. 22, 262; Laurent). Dem Dichlorisatyd ganz ähnlich.

Tetrabromisatyd $C_{16}H_8Br_4N_2O_4$. Aus Dibromisatin und NH_4HS (Erdmann J. pr. Chem. 22, 262). Dem Dichlorisatin in physikalischer und chemischer Hinsicht ganz ähnlich.

Thioisatyd $C_{16}H_{12}N_2O_3S$. Aus Dithioisatyd durch alkoholisches Kali (Laurent J. pr. Chem. 25, 444). Farbloses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

Dithioisatyd $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$. Durch Einleiten von H_2S in eine kochende alkoholische Isatinlösung (Erdmann J. pr. Chem. 24, 16; Laurent J. pr. Chem. 25, 438). Gelbgraues, amorphes Pulver. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

Dibromdithioisatyd $C_{16}H_{10}Br_2N_2O_2S_2$. Durch Einleiten von H_2S in die siedende alkoholische Lösung von Bromisatin (Gericke Z. 1865, 595). Gelblich weisses Pulver. Unlöslich in heissem Wasser, löslich in heissem Alkohol und Aether.

Dibromtrithioisatyd $C_{16}H_{10}Br_2N_2OS_3$. Entsteht neben der vorstehenden Verbindung (ibid.) Gelblich weisses Pulver.

Isatan $C_{32}H_{20}N_4O_6$. Entsteht bisweilen durch Kochen von Dithioisatyd mit Ammoniumdisulfit (Laurent J. pr. Chem. 28, 346); aus Isatin durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die saure Lösung (Knop J. 1865, 584). Würfel. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Sulfisatanige Säure $C_8H_7NSO_4$ (?). Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von Dithioisatyd mit Ammoniumdisulfit (Laurent J. pr. Chem. 28, 346). Die Säure bildet kleine, blättrige Nadeln.

Indiretin $C_{16}H_{16}N_2O_4$. Durch Kochen von Isatin mit Sn uud HCl; durch Erhitzen von Isatan mit alkoholischem Kali auf 130° (Knop J. 1865, 584). Zu prismatischen Nadeln erstarrendes Harz. Leicht löslich in Alkohol, Aether und KHO.

Indigpurpurin C_8H_5NO. Aus Isatin durch Behandeln mit Acetylchlorid, PCl_5 und P neben Indigoblau (Baeyer, Emmerling Ber. 3, 515); aus Isatinchlorid durch Zinkstaub und Essigsäure (Baeyer Ber. 12, 452). Dem Indigoblau ähnlich.

Krystallisirt aus $CHCl_3$ in Nadeln. Sublimirt in röthlichen Nadeln. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Wasser.

Dibromindigpurpurin. Entsteht neben Dibromindigo aus Dibromisatinchlorid und HJ (Baeyer Ber. 12, 1315). Dunkle Nadeln. Löslich in Alkohol und Aether.

Dinitroindigpurpurin. Entsteht neben Nitroindigo aus Nitroisatinchlorid mit HJ (Baeyer ibid.). In Alkohol mit rother Farbe löslich.

Indigleim. Aus käuflichem Indigo durch Extraction mit verdünnter H_2SO_4, Neutralisation mit Kalk, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol (Berzelius, Berz. Jahresber. 7, 256). Durchsichtig, gelb. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnten Säuren.

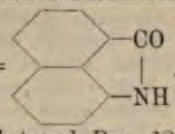
Indigbraun. Aus vom Indigleim befreiten käuflichen Indigo durch Auskochen mit KHO, Abdampfen der mit Essigsäure neutralisirten Lösung und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol (Berzelius). Wenig löslich in Alkohol, leicht in Alkalien. Schwache Säure.

Indigroth. Durch Auskochen des vom Indigleim und Indigbraun befreiten käuflichen Indigo mit Alkohol (Berzelius). Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Alkalien; sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. (Identisch mit Indirubin [?]).

Indiggelb. Aus dem Bengalindigo durch Sublimiren gewonnen (Bolley. Crinsoz Z. 1866, 537). Goldgelbe Nadeln; verflüchtigen sich bei 130°. Wenig löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Natronlauge und Salpetersäure.

Indigogrün. Aus Indigocarmin (Alkalisalz der Indigodisulfosäure) durch andauernde Einwirkung von Ammoniak (Soxhlet Chemiker-Zeitung XV, 913). Grüne Paste. Leicht löslich in warmem Wasser.

Dem Oxindol sehr ähnlich zusammengesetzt ist:

Naphtostyril $C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}$ =  . Aus α-Nitronaphtoësäure durch $FeSO_4$ und NH_3 (Ekstrand Ber. 18, 75). Feine bräunliche Nadeln. Schmp. 178—179°. Sublimirt. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether.

Acetylderivat $C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\N.C_2H_3O\end{matrix}$. Aus Naphtostyril und Essigsäureanhydrid (Ekstrand Ber. 19, 1137). Feine Nadeln. Schmelzp. 125°. Löslich in Alkohol.

Dichlornaphtostyril $C_{10}H_4Cl_2\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von α-Nitronaphtoësäure mit rauchender Salzsäure auf 140—150° (Ekstrand Ber. 19, 1133) und beim Behandeln von Naphtostyril mit Chlor. Gelbe Nadeln. Schmp. 264 bis 265°. Löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

Bromnaphtostyril $C_{10}H_5Br\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}$. Aus Bromnitronaphtoësäure durch $FeSO_4$ und NH_3 (E. Ber. 19, 1136). Braune Nadeln. Schmp. 257°. Löslich in Alkohol.

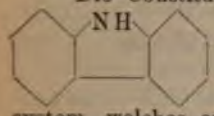
Dibromnaphtostyril $C_{10}H_4Br_2\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}$. Aus Naphtostyril durch Brom und Wasser bei 100° (E. Ber. 19, 1136). Gelbe Nadeln. Schmp. 268—270°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Acetylderivat $C_{10}H_4Br_2\begin{matrix}CO\\N.C_2H_3O\end{matrix}$. Kleine gelbe Nadeln. Schmp. 185°.

Amidonaphtostyril $NH_2 . C_{10}H_5 \begin{cases} CO \\ NH \end{cases} . HCl$. Aus Dinitronaphtoësäure durch Sn und HCl (E. Ber. 20, 222). Das HCl-Salz bildet lange, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

β) Carbazole.

Die Constitution der Stammform der Carbazole wird durch das Symbol



ausgedrückt. Die Verbindung bildet ein dreifaches Ringsystem, welches aus zwei seitlichen Benzol- und einem mittleren Pyrrolkern besteht, dessen Kohlenstoffatome zugleich den Seitenkernen angehören. Das Carbazol steht demnach in nächster Beziehung zum Indol, dem es in vielen Beziehungen ganz ähnlich ist.

Substitutionsproducte entstehen durch Ersetzen der Wasserstoffatome der Benzolkerne und der Imidgruppe.

Homologe Carbazole sind bei der Vertretung eines oder beider Benzolkerne durch Naptalinreste erhalten worden.

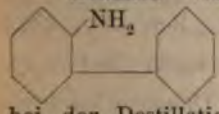
Bei der Einwirkung reducirender Agentien addirt Carbazol vier oder sechs Wasserstoffatome unter Bildung hydrirter Producte. Solche Hydroverbindungen werden zuweilen auch durch directe Condensation gebildet.

Die Reactionen, die zur Bildung von Carbazol und seinen Homologen oder Substitutionsproducten führen, beruhen auf der inneren Condensation offener Ketten unter Abspaltung von Wasserstoff oder Ammoniak, oder auf der Entziehung von Schwefel aus Thiodiphenylamin und Derivaten desselben. Reine Wasserstoffabspaltung findet nur bei pyrogener Einwirkung statt. In dieser Weise wird Diphenylamin und Anilin (welches sich in der Hitze zunächst in Diphenylamin verwandelt) beim Durchleiten durch eine glühende Röhre in Carbazol verwandelt, entsprechend der Gleichung:

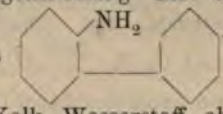
$$C_6H_5 . NH . C_6H_5 = C_6H_4 \begin{cases} \diagup\!\diagdown \\ NH \end{cases} C_6H_4 + H_2;$$

in analoger Weise bildet Phenyl-β-naphylamin $C_6H_5 . NH . C_{10}H_7$ das Phenyl-(β)-naphtylcarbazol $C_6H_4 \begin{cases} \diagup\!\diagdown \\ NH \end{cases} C_{10}H_6$ (Graebe, Knecht Ann. 202, 1 ff.).

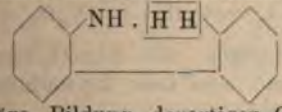
Aehnlich vollzieht sich die Ringschliessung des o-Amidodiphenyls



und des Diphenylins



, welche bei der Destillation über glühenden Kalk Wasserstoff abspalten und in Carbazol bez. Amidocarbazol übergehen (Blank Ber. 24, 306).



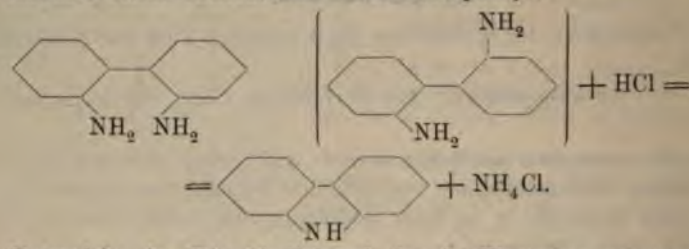
$= C_6H_4 \begin{cases} \diagup\!\diagdown \\ NH \end{cases} C_6H_4.$

Intermediäre Bildung derartiger Orthoamidoderivate liegt wohl auch der vom β-Dinapthol ausgehenden Synthese zu Grunde, welches beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 320—330° (β)-Dinaphtylcarbazol, $C_{10}H_6 \begin{cases} \diagup\!\diagdown \\ NH \end{cases} C_{10}H_6$,

mit Chlorzinkanilin auf 280—300° α-Phenyl-(β)-dinaphtylcarbazol $C_{10}H_6\langle N(C_6H_5)\rangle C_{10}H_6$ bildet (Walder Ber. 15, 2173).

Unter Ammoniakabspaltung sind aus offenen Ketten Carbazole gewonnen worden beim Erhitzen geeigneter o-Diamidoverbindungen mit 25 % Salzsäure im Rohr auf 200° (E. Täuber Ber. 23, 3266; 24, 200).

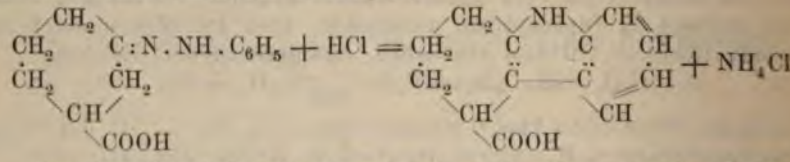
Carbazol selbst entsteht aus o-Diamidodiphenyl:



(Entspricht das Diamidodiphenyl der in Klammern gesetzten Formel, so würde sich die Reaction unter Drehung der Kerne um die verbindende Axe vollziehen).

In gleicher Weise bildet m-Diamidobenzidin das m-m¹-Diamidocarbazol, Di-paraphenylendiamin das p-p¹-Diamidocarbazol und o-Diamidoditolyl das Diamidodimethylcarbazol.

Einige Carbazole werden durch eine Synthese gewonnen, welche der Bildung der Indole aus Phenylhydrazonen ganz analog ist, und sich ebenfalls unter NH_3-Abspaltung vollzieht. Tetrahydrocarbazol entsteht so aus Hydrophenoketon (Drechsel J. pr. (2) 38, 65), Tetrahydrocarbazolcarbonsäure aus Ketohexahydrobenzoësäure durch Ueberführen in das Hydrazon und Erhitzen desselben mit Mineralsäuren (Bayer, Tutein Ber. 22, 2185). Letztere Reaction verläuft nach der Gleichung:



Aus dem Thiodiphenylamin und seinen Homologen werden Carbazole durch Entschwefelung beim Erhitzen mit Kupferpulver gewonnen. Es entsteht so Carbazol aus Thiodiphenylamin (Goske Ber. 20, 232), β-Dinaphtylcarbazol $C_{10}H_6\langle NH\rangle C_{10}H_6$ aus Thio-β-dinaphtylamin (Ris Ber. 19, 2246) und Phenyl-α-naphtylcarbazol $C_6H_4\langle NH\rangle C_{10}H_6$ aus Thiophenylnaphtylamin (Kym Ber. 23, 2465)

z. B. $C_6H_4\langle \overset{NH}{S}\rangle C_6H_4 + Cu_2 = C_6H_4\langle NH\rangle C_6H_4 + Cu_2S.$

Das Carbazol und seine Homologen, wie Dimethylcarbazol, Phenylnaphtylcarbazol, Dinaphtylcarbazol etc. sind feste krystallinische, unzersetzt schmelzende und destillirende oder sublimirende Körper.

Die Verbindungen ähneln in ihrem chemischen Verhalten den entsprechenden Indolen; doch ist in Folge des negativen Einflusses des zweiten

aromatischen Kerns der basische Charakter der Carbazole noch schwächer ausgeprägt wie bei den letzteren. Die Verbindungen vereinigen sich sämmtlich nicht mit Mineralsäuren; mit Pikrinsäure liefern sie wohl salzartige Verbindungen, doch sind diese Producte weniger beständig als die Pikrate der Indole, sie werden fast sämmtlich durch Wasser, einige durch viel Alkohol zersetzt. Das Carbazol selbst (die Homologen sind wohl nicht in dieser Richtung untersucht worden) hat sogar durch den Eintritt des zweiten Benzolrestes gleichzeitig schwach saure Eigenschaften angenommen. Erhitzt man die Verbindung mit Aetzkali auf 220—240°, so bildet sich ein (unbeständiges) Kaliumsalz.

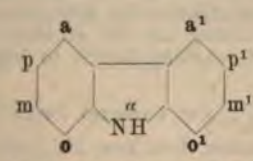
Der Eintritt negativer Substituenten in den Benzolkern erhöht den negativen Charakter der Verbindungen. Das von Graebe erhaltene Tetranitrocarbazol besitzt deutlich saure Eigenschaften. Carbazolderivate, die durch Eintritt von Substituenten mit ausgesprochenem chemischen Charakter wie Amido- und Carboxylgruppen entstehen, nehmen das typische Verhalten dieser Substituenten an. So ist die Tetrahydrocarbazolcarbonsäure eine ausgesprochene Säure, während die Amidocarbazole stark basische Eigenschaften besitzen.

In den Wasserstoffadditionsproducten der Carbazole wird der basische Charakter der Anzahl der eintretenden H-Atome entsprechend erhöht. — Hydrocarbazol $C_{12}H_{13}N$ bildet ein Pikrat, das im Gegensatz zu dem des Carbazols nicht durch Alkohol zerlegt wird; Phenylnaphtylcarbazolin $C_{16}H_{15}N$ bildet mit Mineralsäuren Salze, die beim Kochen mit Wasser zerlegt werden, die Salze des Carbazolins $C_{12}H_{15}N$ mit Mineralsäuren endlich werden selbst durch heisses Wasser nicht zersetzt.

Dem Indol ähnlich färben die Dämpfe des Carbazols und seiner Homologen einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn; die Lösungen der Basen in concentrirter Schwefelsäure geben mit Isatin eine blaue Färbung.

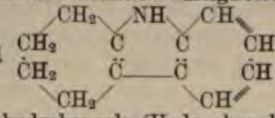
Die Imidgruppe der Carbazole ist durch Alkyle, die Nitrosogruppe und durch Säurereste, wie Acetyl und Benzoyl substituirt worden.

Beim Schmelzen mit Oxalsäure geht Carbazol in einen blauen Farbstoff, Carbazolblau über. Die Verbindung, $C(OH).(C_6H_3\overset{NH}{\diagup\!\!\!\diagdown}C_6H_4)_3$, ein Analogon der Triphenylmethane, entsteht durch Eingreifen der drei freien Affinitäten des aliphatischen C-Atomes in die zur Angriffsstelle der NH-Gruppen in p-Stellung stehenden Plätze je eines Benzolkerns der reagirenden Carbazolmolecüle. Die Reaction bleibt deshalb bei denjenigen Carbazolen aus, in denen die Parastellungen substituirt sind, so beim p-p_1-Dimethylcarbazol.



Carbazol $C_6H_4\underset{NH}{\diagdown\!\!\!\diagup}C_6H_4$. Aus Diphenylamin oder Anilin (Graebe Ann. 167, 125); aus Thiodiphenylamin durch Kupferpulver (Goske Ber. 20, 233); durch Glühen von Brucin oder Strychnin mit Zinkstaub und als Nebenproduct bei der trockenen

Destillation von Strychnin (Löbisch, Schoop M. 7, 611); aus o-Diamidodiphenyl durch Salzsäure (Täuber Ber. 24, 200); und aus o-Amidodiphenyl durch Destillation über Kalk (Blank Ber. 24, 306). Aus dem Rohanthracen (Graebe, Glaser Ann. 163, 343; Zeidler Ann. 191, 297; Graebe Ann. 202, 21). Findet sich in der bei 320—360° siedenden Fraction des Rohanthracens. Glänzende Blättchen und Tafeln. Schmp. 238°. Sdp. 338° (corr. 351,5°). Leicht sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Eisessig, viel leichter in den heissen Flüssigkeiten.

Tetrahydrocabazol  (Hydrophenanilid). Aus dem Hydrazon des Ketohexahydrobenzols (Hydrophenoketon) durch Behandeln mit Salzsäure (Drechsel J. pr. (2) 38, 69). Blättchen. Schmp. 108°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Hydrocarbazol $C_{12}H_{13}N$. Durch Erhitzen von salzsaurem Carbazolin (Graebe, Glaser Ann. 163, 358). Undeutliche Krystalle. Schmp. 120°. Sdp. 325—330°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

Carbazolin $C_{12}H_{15}N$. Aus Carbazol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Graebe, Glaser Ann. 163, 352). Lange, seideglänzende, flache Nadeln oder Säulen. Schmp. 99°. Sdp. 296—297°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig.

Nitrosocarbazol $C_{12}H_8N(NO)$. Aus Carbazol durch KNO_2 und Essigsäure (Zeidler Ann. 191, 305). Goldglänzende flache Nadeln. Schmp. 82°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Acetylcarbazol $C_{12}H_8N(C_2H_3O)$. Aus Carbazol und Essigsäureanhydrid bei 250° (Graebe, Glaser Ann. 163, 351). Feine Nadeln. Schmp. 69°. Destillirt unter teilweiser Zersetzung oberhalb 360°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoylcarbazol $C_{12}H_8N(COC_6H_5)$. Aus Carbazol durch Erhitzen mit Benzoylchlorid (Bizzari, Gazz. chim. XX, 407; Mazzara Ber. 24, 278). Grünliche (M.), weisse, strahlig angeordnete (Bizz.) Nadeln. Schmp, 98,5°. Wenig löslich in Alkohol (Bizz.), Benzol und Ligroïn (M.), leicht in Aether und Eisessig.

Acetylcarbazolin $C_{12}H_{14}N(C_2H_3O)$. Aus Carbazolin mit Essigsäureanhydrid bei 120° (Graebe, Behagel Ann. 202, 25). Nadeln. Schmp. 98°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Carbazolsäure $C_{12}H_8N \cdot CO_2H$. Durch Erhitzen von Carbazol mit Kali im CO_2-Strom auf 270° (Ciamician, Dennstedt Gazz. chim. 12, 272). Perlmutterglänzende Schuppen oder flache Prismen. Schmp. 271—272°. Sublimirt in Blättchen; wird durch rasches Erhitzen oder Glühen mit Kalk in Carbazol und CO_2 gespalten.

Methylcarbazol $C_{12}H_8N(CH_3)$. Aus Kaliumcarbazol und Methyljodid (Graebe, Behagel Ann. 202, 23). Blättchen. Schmp. 87°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Aethylcarbazol $C_{12}H_8N(C_2H_5)$. Aus Kaliumcarbazol und Aethyljodid (Graebe, Behagel ibid.). Blättchen. Schmp. 67—68°. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

Aethylcarbazolin $C_{12}H_{14}N(C_2H_5)$. Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht aus Carbazolin mit Aethyljodid und Alkohol bei 100° (Graebe, Behagel Ann. 202, 25). Es wird aus wässeriger Lösung als Oel erhalten, das nach längerem Stehen grosse dicke Tafeln bildet. Leicht löslich in heissem Wasser, weniger in kaltem.

Methylencarbazol $CH_2{<}^{NC_{12}H_8}_{NC_{12}H_8}$. Aus Carbazol durch Erhitzen mit Formaldehydlösung auf 100° (Pulvermacher, Löb Ber. 25, 2766). Lange Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Löslich in Anilin.

Trichlorcarbazol $C_{12}H_6Cl_3N$. Durch Einleiten von Cl in die Lösung von Carbazol in Eisessig (Graebe Ann. 202, 27). Lange grünliche Nadeln. Schmp. 180°. Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Hexachlorcarbazol $C_{12}H_3Cl_6N$. Durch anhaltendes Chloriren von Carbazol in Eisessig (Graebe ibid.). Lange gelbe Nadeln. Schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol.

Octochlorcarbazol $C_{12}HCl_8N$. Aus Hexachlorcarbazol durch $SbCl_5$ (Graebe ibid.). Feine Nadeln. Schmp. 275°. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und kaltem Benzol, leicht in heissem Benzol.

Bromcarbazol $C_{12}H_8BrN$. Aus Acetylbromcarbazol durch alkoholisches Kali (Ciamician, Silber Gazz. chim. 12, 276). Grosse rhombische Tafeln. Schmp. 199°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Acetylbromcarbazol $C_{12}H_7BrN(C_2H_3O)$. Durch Kochen einer CS_2-Lösung von Acetylcarbazol mit Brom (Ciamician, Silber Gazz. chim. 12, 276). Tafeln. Schmp. 128°. Schwer löslich in Aether, wenig in kaltem Alkohol und Toluol, leicht in heissem.

Nitrocarbazol $\begin{matrix} C_6H_3(NO_2) \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH$. Aus der Benzoylverbindung durch Kochen mit alkoholischem Kali (Mazzara Ber. 24, 281). Rothe Blättchen oder Schuppen. Schmp. 210°. Wenig löslich in warmem Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Aether.

Nitrobenzoylcarbazol $\begin{matrix} C_6H_3(NO_2) \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!N.COC_6H_5$. Aus Benzoylcarbazol durch Nitriren (Mazzara Ber. 24, 280). Gelbe Blätter. Schmp. 181°. Löslich in warmem Aether und Benzol, sehr wenig in Alkohol und Ligroïn.

Tetranitrocarbazol $C_{12}H_5(NO_2)_4N$. Durch Eintragen von 1 Theil Carbazol in 30 Theile HNO_3 (1,49) und Erwärmen im Wasserbade (Graebe Ann. 202, 26). Feine citronengelbe Krystalle. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Isomere Tetranitrocarbazole. Durch Eintragen von 1 Theil Carbazol in 12 Theile rauchende HNO_3 und Erwärmen entstehen 4 Verbindungen (Ciamician, Silber Gazz. chim. 12, 277); α-, β- und γ-krystallisiren aus dem Reactionsgemisch und werden durch Krystallisation aus Eisessig getrennt, δ- wird durch Wasser ausgefällt.

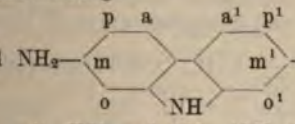
α) Unlöslich in kaltem Eisessig. Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 308°.

β) Schwer löslich in Eisessig. Gelbliche hexagonale Tafeln. Schmilzt nicht bis 320°. Wird durch KHO roth gefärbt.

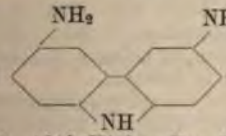
γ) Leicht löslich in Eisessig. Gelbliche rhombische Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 285°. Wird durch KHO roth gefärbt.

δ) Hauptproduct der Reaction. Gelbe quadratische Prismen. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Wird durch KHO in der Kälte nicht gefärbt.

Tetranitromethylencarbazol $C_{25}H_{14}N_8O_8$. Durch Kochen von Methylencarbazol mit concentrirter HNO_3 (Pulvermacher, Löb Ber. 25, 2767). Gelbe Blättchen. Löslich in heissem Eisessig.

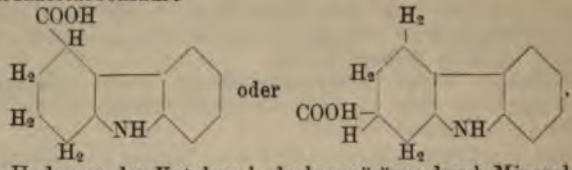
mm¹-Diamidocarbazol 

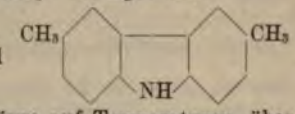
. Aus m-Diamidobenzidin durch Erhitzen mit HCl auf 180—190° (Täuber Ber. 23, 3267). Farblose silberglänzende Nadeln. Schwärzt sich oberhalb 200°. Löslich in siedendem Alkohol.

p-p¹-Diamidocarbazol 

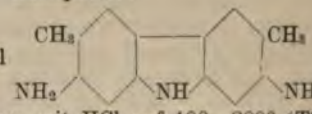
. Aus Di-para-Phenylendiamin mit Salzsäure bei 180–190° (Täuber Ber. 25, 131) und aus Carbazol durch Nitriren und Reduction des Nitroproducts (Badische Anilin- und Sodafabrik D.R.P. No. 46438). Silberglänzende Blättchen. Färbt sich bei 260° dunkel, schmilzt.

noch nicht bei 290°. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Benzol und Toluol.

Tetrahydrocarbazolcarbonsäure  Aus dem Hydrazon der Ketohexahydrobenzoësäure durch Mineralsäuren (Baeyer, Tutein Ber. 22, 2185). Schmp. 230°.

p-p¹-Dimethylcarbazol  . Durch Erhitzen von o-Diamidoditolyl mit Salzsäure auf Temperaturen über 200° und aus m-m¹-Diamido-p-p-¹Dimethylcarbazol durch Eliminirung der NH_2-Gruppen (Täuber, Löwenherz Ber. 24, 1035; 2597). Farblose Nädelchen. Schmp. 219°. Leicht löslich in heissem Benzol, Toluol und Alkohol, ziemlich leicht in Aether und CS_2, schwer in Ligroïn. Die Nitrosoverbindung bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 106°.

Acetylderivat $C_{16}H_{15}NO$. Nadeln. Schmp. 129°.

m-m¹-Diamido-p-p¹-dimethylcarbazol  . Aus HCl-m-Diamido-o-tolidin durch Erhitzen mit HCl auf 190—200° (Täuber, Löwenherz Ber. 24, 1033). Weisse mikroskopische Nädelchen. Schwärzt sich bei 260°, schmilzt bei 271°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Toluol und Aether, leichter in den heissen Flüssigkeiten.

Diacetylverbindung $C_{14}H_{18}N_2(C_2H_3O)_2$. Aus der Base durch Kochen mit Eisessig (Täuber, Löwenherz Ber. 24, 1035). Feine Nädelchen. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in siedendem Eisessig.

Carbazolblau $C(OH).(C_6H_3\overset{NH}{\diagdown\diagup}C_6H_4)_3$. Durch Schmelzen von Carbazol mit Oxalsäure (Suida Ber. 12, 1403; Bamberger, Müller Ber. 20, 1903). Blauviolette mikroskopische Krystalle. (In reinem Zustand wohl farblos; Salze blau). Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn; mit blauvioletter Farbe in Alkohol und Eisessig löslich. Bildet mit wässerigen Alkalien eine farblose Lösung, aus der durch Säuren wieder ein blauer Niederschlag gefällt wird.

Acetylderivat. Aus Carbazolblau und Essigsäureanhydrid (Suida Ber. 12, 1405). Grau, unlöslich.

Phenyl-(α)-naphtylcarbazol $C_{10}H_6\overset{NH}{\diagdown\diagup}C_6H_4$. Aus Thiophenyl-$\alpha$-naphtylamin durch Glühen mit Kupferpulver. (Kym Ber. 23, 2465). Grünlich-gelbe Blättchen. Schmp. 225°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Phenyl-(β)-naphtylcarbazol $C_{10}H_6\overset{NH}{\diagdown\diagup}C_6H_4$. Beim Durchleiten von Phenyl-β-naphtylamin durch ein glühendes Rohr; aus dem Rohanthracen (Graebe, Knecht Ann. 202, 1). Farblose Blättchen. Schmp. 330°. Sdp. 440—450°. Fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Wenig löslich in Eisessig und kaltem Anilin, leichter in heissem.

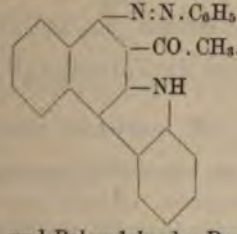
Nitrosoderivat $C_{16}H_{10}N(NO)$. Aus Phenyl-(β)-naphtylcarbazol durch Essigsäure und KNO_2 (Graebe, Knecht ibid.). Lange, röthliche Prismen. Schmp. 240°. Leicht löslich in Aether und Benzol, löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{16}H_{10}N(C_2H_3O)$. Aus Phenyl-β-naphtylcarbazol durch Essigsäureanhydrid bei 230—240°. (Graebe, Knecht ibid.). Flache Prismen. Schmp.

121°. Leicht löslich in Aether, Benzol und in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig.

Phenyl-(β)-naphtylcarbazolin $C_{16}H_{15}N$. Aus Phenyl-(β)-naphtylcarbazol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200—220° (Graebe, Knecht Ann. 202, 9). Dicker Syrup, der beim Stehen Nadeln abscheidet. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Phenyl-(β)-naphtylcarbazolchinon $C_6H_4\langle\underset{NH}{\text{———}}\rangle C_{10}H_4O_2$. Durch Oxydation von Phenyl-β-naphtylcarbazol (Graebe, Knecht Ann. 202, 13). Gelbrothe Spiesse. Schmp. 307°. Löslich in heissem Eisessig, Essigäther und Benzol, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in CS_2. In verdünnten Aetzalkalien löslich.

Verbindung 

Aus Benzolazo-α-Naphtol durch Kochen mit Eisessig und Behandeln des Products mit Schwefelsäure (O. Fischer. Hepp Ber. 25, 2734). Breite, gelbe Nadeln. Unzersetzt sublimirbar. Löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol und Alkalien.

Verbindung $C_{10}H_6<\begin{matrix}C_6H_3.CH_3\\ \dot{N}H\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3.\\ \dot{C}_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3.\end{matrix}$ Durch Erwärmen von p-Tolyl-β-naphtylamin mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin, $ZnCl_2$ und Eisessig (Witt Ber. 21, 727); und aus p-Tolyl-β-naphtylamin mit $FeCl_3$ und Eisessig (Witt). Farblose Krystalle. Schmp. 224—225°. Nicht unzersetzt destillirbar. Schwer löslich.

Dinaphtylenamin $\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_{10}H_6\end{matrix}>NH$ (?). Durch 60stündiges Erhitzen von β-Dinaphtol mit Chlorzinkammoniak auf 320—330° (Walder Ber. 15, 2173). Glasglänzende, rhombische Blättchen. Schmp. 157°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Aceton.

Phenyldinaphtylenamin $\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \dot{C}_{10}H_6\end{matrix}>N.C_6H_5$. Durch Erhitzen von β-Dinaphtol mit Chlorzinkanilin auf 280—330° (Walder Ber. 15, 2175). Nädelchen. Schmp. 144°. Leicht löslich in Benzol und Aether, löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig.

Acetdinaphtylenamin $\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \dot{C}_{10}H_6\end{matrix}>N.C_2H_3O$. Aus Dinaphtylenamin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Walder ibid.). Glänzende Nädelchen. Schmp. 144°. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol.

Dinaphtylcarbazol $\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \dot{C}_{10}H_6\end{matrix}>NH$. Durch Kochen von Dinaphtylin mit Salzsäure (Nietzki, Goll Ber. 18, 3259). Lange Nadeln. Schmp. 216°. Sublimirt in Nadeln. Löslich in Benzol und Eisessig. Liefert ein Nitroso- und Acetylderivat.

β-Dinaphtylcarbazol $\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \dot{C}_{10}H_6\end{matrix}>NH$. Durch Destillation von (β)-Thiodinaphtylamin über Kupferpulver (Ris Ber. 19, 2242). Nadeln oder Prismen. Schmp. 169—170°. Leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn.

Acetylderivat $\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \dot{C}_{10}H_6\end{matrix}>N.C_2H_3O$. Aus β-Dinaphtylcarbazol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Ris Ber. 19, 2243). Lange Nadeln. Schmp. 143°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in warmem Benzol.

γ) Isoindole.

Die nur in wenigen Repräsentanten bekannte Gruppe der Isoindole leitet sich von der hypothetischen Stammform $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH\end{matrix}>N$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}>NH$ ab; die Hydroproducte entsprechen dem Dihydroisoindol, dessen Zusammenhang durch die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NH$ ausgedrückt wird.

Von den normalen Verbindungen ist nur ein im Condensationsring methylirtes Isoindol bekannt, welches durch die Formeln $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH\end{matrix}>N$, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\C(CH_3)\end{matrix}>N$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)\\CH\end{matrix}>NH$ bezeichnet werden kann. Eine genauere Entscheidung ist zwischen diesen Constitutionsformeln zur Zeit nicht zu treffen.

Von den Hydroverbindungen sind die Stammform Dihydroisoindol, ein Methylderivat der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH_2\end{matrix}>NH$, die Nitrosoderivate dieser secundären Basen und ein durch Substitution der Imidgruppe des Dihydroisoindols durch einen Kohlenwasserstoffrest entstehendes Derivat erhalten worden.

Dihydroisoindol und Methyldihydroisoindol entstehen, wenn die Lösungen von Chlorphtalazin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\CCl=N\end{matrix}$ bezw. Methylchlorphtalazin der Einwirkung energisch reducirender Agentien ausgesetzt werden (Gabriel, Neumann Ber. 26, 526, 711). Die Bildung des Dihydroisoindols vollzieht sich meist leicht und glatt, wenn in die Lösung des Chlorphtalazins in rauchender Salzsäure Zinkschnitzel eingetragen werden; Methyldihydroisoindol bildet sich als ausschliessliches Product nur, wenn die Lösung von Methylchlorphtalazin in rauchender Salzsäure mit überschüssigem Zinn anhaltend erwärmt wird. Die Umsetzung entspricht den Gleichungen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\CCl=N\end{matrix} + 4H_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NH + NH_4Cl$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=N\\CCl=N\end{matrix} + 4H_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH_2\end{matrix}>NH + NH_4Cl.$$

Wird im letzteren Fall das Erhitzen der Mischung vorzeitig unterbrochen, so findet sich in der Reactionslösung neben der Hydroverbindung das normale Product $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\C(CH_3)\end{matrix}>N$, welches leichter durch Behandeln von Methylchlorphtalazin mit Zink und Salzsäure erhalten wird und in Form seines Perjodides auch beim Erhitzen des Phtalazins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° entsteht.

Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure scheidet sich das Zinkdoppelsalz der normalen Base ab, welche durch Alkalien in freiem Zustande erhalten und zur Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt wird.

Das oben erwähnte Substitutionsproduct des Dihydroisoindols ist beim Erhitzen von Orthoxylylenbromid mit wässerigem Ammoniak auf 120° erhalten worden (Scholtz Ber. 24, 2402).

Seine Zusammensetzung entspricht wahrscheinlich der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{N}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4.$$

Die Verbindung würde demnach ein Dihydroisoindol darstellen, dessen Stickstoff fünfwerthig reagirt und neben einem Bromatom den zweiwerthigen Xylylenrest $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-\\CH_2-\end{matrix}$ bindet. Die diesem salzartigen Körper zu Grunde liegende Basis wird durch die Constitutionsformel $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{OH}{N}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$ ausgedrückt.

(Bei der Reduction von Phtalimid hat Bamberger (Ber. 21, 1889) ein öliges, basisches Product erhalten, aus dem indess weder das reine Dihydroisoindol, noch sein Nitrosoderivat isolirt werden konnte.)

Methylisoindol bildet ein farbloses, wenig beständiges Oel, welches sich an der Luft und beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung stark zersetzt. Es besitzt basische Eigenschaften, bildet ein krystallinisches Pikrat und wohlcharakterisirte krystallinische Doppelsalze. Einfache Salze sind mit Ausnahme des Pikrats nicht erhalten worden, da die sauren Lösungen der Verbindung bereits beim Eindampfen Zersetzung erleiden.

Eine mit Alkali versetzte, kochende wässerige Lösung des Isoindols färbt einen Fichtenspahn kirschroth (in saurer Lösung tritt die Reaction nicht ein).

Dihydroisoindol und Methyldihydroisoindol sind ölige, wasserlösliche Verbindungen, welche sowohl für sich, wie mit Wasserdampf unzersetzt destillirt werden können. Die Körper besitzen die Eigenschaften starker Basen, bilden mit Säuren krystallinische beständige Salze, welche sich mit Metallchloriden zu Doppelsalzen vereinigen und absorbiren aus der Luft Kohlensäure. Als secundäre Basen werden sie von salpetriger Säure in Nitrosamine verwandelt.

Die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N(OH)<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$ (?) bildet zerfliessliche Krystalle, welche mit stark alkalischer Reaction in Wasser löslich sind. Mit Mineralsäuren verbindet sich der Körper unter Wasseraustritt zu Salzen, mit Metallchloriden vereinigen sich die letzteren zu Doppelsalzen. Das Bromid verbindet sich mit überschüssigem Brom zu einem Perbromid $C_{16}H_{16}NBr_3$, aus dem Jodid entsteht in analoger Weise das Perjodid $C_{16}H_{16}NJ_3$.

Methylisoindol $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)\\CH_2\end{matrix}>N$ (?). Beim Behandeln von Methylchlorphtalazin mit Zn und HCl (Gabriel, Neumann Ber. 26, 710). Farbloses Oel. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Wasser und Aether. Das Pikrat bildet einen feinkörnigen, krystallinischen Niederschlag, das Platindoppelsalz feine, gelbe Nadeln, welche sich oberhalb 100° unter Schwärzung zersetzen.

Dihydroisoindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NH$. Beim Behandeln von Chlorphtalazin mit Zink und Salzsäure (Gabriel, Neumann Ber. 26, 526). Farbloses Oel. Sdp. 213° (bei 762 mm). Destillirt mit Wasserdampf. Löslich in Wasser. Das Chlorhydrat bildet derbe, farblose, bei 255—256° schmelzende, das Chloroplatinat orangegelbe, flache Nadeln.

Nitrosoderivat $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.NO$. Beim Behandeln der wässerigen Lösung des salzsauren Dihydroisoindols mit Natriumnitrit und etwas Essigsäure (Gabriel, Neumann Ber. 26, 527). Lange, feine Nadeln. Schmp. 96—97°. Löslich in verdünntem Alkohol.

Methyldihydroisoindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH_2\end{matrix}>NH$. Beim Erwärmen von Methylchlorphtalazin oder des Zinkdoppelsalzes von Methylisoindol mit Sn und HCl (Gabriel. Neumann Ber. 26, 711). Oel. Sdp. 213° (bei 758 mm). Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Wasser. Das Chlorhydrat bildet feine, bei 170° schmelzende Nadeln.

Nitrosoderivat $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH_2\end{matrix}>N.NO$. Aus dem Chlorhydrat des Methyldihydroisoindols mit $NaNO_2$ und Essigsäure (G. N. Ber. 26, 712). Seideglänzende Spiesse. Schmp. 98°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N(Br)<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$ (?). Beim Erhitzen von o-Xylylenbromid mit Ammoniak auf 120° (Scholtz Ber. 24, 2402). Grosse, prismatische Krystalle. Geht durch Silberoxyd in die freie

Base $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N(OH)<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$

(zerfliessliche Krystalle) über. Das Golddoppelsalz $C_{16}H_{16}NCl.AuCl_3$ bildet feine, bei 197° schmelzende Nadeln; das Platindoppelsalz schmilzt bei 249°. Das Perbromid krystallisirt in goldgelben Blättchen, das Perjodid in violetten, metallglänzenden Nadeln.

δ) Säureimide.

Aromatische Orthodicarbonsäuren besitzen die Fähigkeit mit Ammoniak unter zweimaligem Austritt der Elemente des Wassers Verbindungen der allgemeinen Form $R''<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$ zu bilden. Diese Condensationsproducte bezeichnet man als Imide der entsprechenden Säuren; sie sind Analoga des Succinimids und stehen ihrer Constitution nach in nächster Beziehung zu den hydrirten Isoindolen, von denen sie sich durch Vertretung der Wasserstoffatome der Methylengruppen durch Sauerstoff ableiten.

Nach einigen synthetischen und Umsetzungsreactionen erscheint es wahrscheinlich, dass die Verbindungen auch die der tautomeren Constitutionsformel $R''<\begin{matrix}C=NH\\CO-O\end{matrix}$ entsprechende Atomgruppirung annehmen können. Dafür spricht die Bildung des Phtalimids aus der o-Cyanbenzoësäure und des Hemipinimids aus der Opiansäure, ferner die bei der Reduction eintretende Umwandlung des Phtalimids in Phtalimidin, dessen Verhalten eine der Constitutionsformel $C_6H_4<\begin{matrix}C=NH\\CH_2-O\end{matrix}$ entsprechende Zusammensetzung sehr wahrscheinlich macht.

Das Wasserstoffatom der Imidgruppe ist in den bekannten Derivaten

der Säureimide durch Kohlenwasserstoffreste und Substitutionsproducte derselben, durch die Hydroxylgruppe, den Rest des Anilins etc. substituirt, ein Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe durch zweiwerthige Reste, wie die Methylengruppe, zweiwerthige Reste aliphatischer Carbonsäuren, wie $=CH.COOH$, die Oximidgruppe $=NOH$, den Rest $=NC_6H_5$ und andere ersetzt worden.

Die Säureimide können aus den Ammoniaksalzen der ihnen entsprechenden Orthodicarbonsäuren beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Laurent Ann. 41, 110; Lieberman Ber. 19, 2288)) und beim Behandeln der geschmolzenen Chloride und Anhydride derselben mit gasförmigem Ammoniak erhalten werden. Die letzteren Synthesen entsprechen den Gleichungen:

$$R''\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + NH_3 = R''\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH + H_2O$$

$$R''\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + NH_3 = R''\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH + 2HCl.$$

(Kuhara, Rée Ann. 233, 238).

In ähnlicher Weise entsteht Phtalimid beim Erhitzen von Phtalsäure mit Ammoniumrhodamid (Aschan Ber. 19, 1398).

An Stelle der erwarteten o-Cyanbenzoësäure bildet sich Phtalimid, wenn o-Diazobenzoësäure mit Kupfersulfat und Cyankalium behandelt wird (Sandmeyer Ber. 18, 1499).

Eine ähnliche Umlagerung liegt der Bildung von Säureimiden aus den isomeren (Aldehyd-) Oximanhydriden zu Grunde. Die Umwandlung vollzieht sich beim Erhitzen der Verbindungen und geht unter heftigster Wärmeentwickelung vor sich. In dieser Weise entsteht Phtalimid aus Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid, Hemipinimid aus dem Oximanhydrid der Opiansäure (Allendorf Ber. 24, 2347; Liebermann Ber. 19, 2278), z. B.:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO—O\\CH=N\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH.$$

Die Umlagerung vollzieht sich spontan und gleichzeitig mit der Bildung der Oximanhydride, wenn die alkoholischen Lösungen der Orthoaldehydsäuren mit salzsaurem Hydroxylamin gekocht werden. In dieser Weise ist Opiansäure $(CH_3O)_2C_6H_2\begin{matrix}COOH\\CHO\end{matrix}$ in Hemipinimid, Normethylnitroopiansäure $(CH_3O)(OH)(NO_2).C_6H\begin{matrix}COOH\\CHO\end{matrix}$ in Normethylhemipinimid umgewandelt worden (Liebermann, Elbel Ber. 19, 2310).

Die Substitutionsproducte der Form $R''\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NR$, in welchen das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch aliphatische Kohlenwasserstoffreste oder Derivate derselben ersetzt ist, entstehen beim Erhitzen der Kalium- oder Silbersalze der Imide mit den Halogenderivaten der einzuführenden Kohlenwasserstoffe, Nitrokohlenwasserstoffe, Nitrile, Ketone und Säureester (Gabriel Ber. 24, 3104).

Die Umsetzung entspricht der allgemeinen Gleichung:

$$R''\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NK + R'X = R''\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NR' + KX.$$

Sie vollzieht sich bei Temperaturen von 150—180° und geht glatt mit sämmtlichen, bisher untersuchten primären Halogeniden vor sich, bleibt dagegen bei einigen secundären Halogeniden aus.

Die Reaction ist fast ausschliesslich mit Phtalimidkalium ausgeführt worden und hat zu Verbindungen geführt, in welchen die Imidgruppe des Phtalimids durch die Reste Methyl-, Methylen-, Aethyl-, Aethylen-, Allyl-, Trimethylen-, Butyl-, Amyl-, Benzyl-, Xylyl-, Styryl-, Mesityl-, Nitrobenzyl-, Pikryl-, Butyronitril-, Cyanbenzyl-, des Phenetols, Propylphenols, Acetons, Acetophenons, Chloressigesters und andere substituirt ist (vgl. Gabriel Ber. 24, 3104).

Phtalylhydroxylamin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.OH$ und Phtalylphenylhydrazin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.NHC_6H_5$ entstehen bei der Einwirkung von Hydroxylamin oder Phenylhydrazin auf Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid.

Phtalimidoxim $C_6H_4<\begin{matrix}C{=}NOH\\CO\end{matrix}>NH$ bildet sich bei der Digestion von o-Cyanbenzoësäureester mit Hydroxylamin und Alkokol (Müller Ber. 19, 1498); die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C{=}N.C_6H_5\\CO\end{matrix}>NC_6H_5$ ist aus Phtalylchlorid beim Erhitzen mit Anilin erhalten worden (Gerichten Ber. 13, 419).

Die Säureimide sind feste, krystallinische, schwer lösliche Körper, welche meist unzersetzt sublimiren. Die Verbindungen besitzen schwach saure Eigenschaften, lösen sich in Aetzalkalien zu Alkalisalzen wie $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NK$, sind aber in Ammoniak und kohlensauren Alkalien in der Kälte unlöslich. Aus den alkalischen Lösungen werden durch doppelte Umsetzung die schwer löslichen Salze der Erdalkalien und Schwermetalle erhalten.

Die alkalischen Lösungen sind wenig beständig. Sie werden schon durch längeres Stehen in der Kälte verändert; beim Erwärmen entwickeln sie lebhaft Ammoniak; in der Lösung befinden sich nach beendeter Reaction Alkalisalze der entsprechenden Dicarbonsäuren, z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NK + KHO + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} + NH_3.$$

Beständiger ist der Stickstoffring der Imide gegen saure Einflüsse. Die Verbindungen lösen sich (soweit es der Charakter der Substituenten zulässt) unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure und werden in diesen Lösungen auch durch die Temperatur des Wasserbades nicht verändert. Ebenso sind sie gegen Salzsäure bei gewöhnlichem Druck beständig. Dagegen wird der Condensationsring aller Imide beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Röhren auf 200° in die entsprechende Dicarbonsäure und Ammoniak, oder, wenn die Imidgruppe durch organische Reste substituirt ist, in die Dicarbonsäure und ein primäres Amin gespalten, z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH + 2H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + NH_3.$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NC_2H_5 + 2H_2O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + C_2H_5NH_2.$$

Auf dieser Umsetzung beruht eine wichtige Darstellungsweise primärer Amine.

Phtalimid $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NH$ oder $\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C{=}NH\\CO\end{matrix}\!>\!O\right)$. Durch Erhitzen von saurem phtalsaurem Ammoniak oder phtalanilsaurem Ammoniak (Laurent Ann. 41, 110); aus Phtalsäure und Ammoniumrhodanid bei 150—160° (Aschan Ber. 19, 1398); aus Phtalylchlorid durch Ammoniak (Kuhara Ann. 3, 28); aus o-Diazobenzoësäure durch Kaliumkupfercyanür (Sandmeyer Ber. 18, 1499); aus dem Oximanhydrid der Phtalaldehydsäure bei 120° (Allendorf Ber. 24, 2347) und aus β-Bromäthylphtalimid durch Erhitzen und nachfolgende Destillation (Gabriel Ber. 24, 1119). Sechsseitige Säulen. Schmp. 226—227° (Michael Ber. 10, 579); 228—229° (Biedermann Ber. 10, 1166); 238° (Cohn Ann. 205, 301). Sublimirt in Blättchen. Löslich in siedendem Eisessig, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Acetylphtalimid $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N.COCH_3$. Durch Kochen von Phtalimid mit Essigsäureanhydrid (Aschan Ber. 19, 1400). Oktaëder. Schmp. 132—135°. Leicht löslich in kochendem Eisessig und Benzol, schwer in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser.

Phtalimidoxim $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C{=}N.OH\\CO\end{matrix}\!>\!NH$. Durch Digestion von o-Cyanbenzoësäureester mit NH_2OH (Müller Ber. 19, 1498). Nadeln. Schmp. 250°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, wenig löslich in Alkohol, löslich in NaOH.

Methylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_3$. Aus Phtalimidkalium und Methyljodid bei 150° (Graebe, Pictet Ber. 17, 1174). Lange seideglänzende Nadeln. Schmp. 132°. Sublimirt in Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser.

Acetonylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CO.CH_3$. Aus Phtalimidkalium und Chloraceton (Goedeckemeyer Ber. 21, 2684). Weisse Blättchen oder Nadeln. Schmp. 117°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Oxim $C_8H_4O_2N.CH_2.C(NOH).CH_3$. Aus Acetonylphtalimid durch NH_2OH (ibid.). Prismatische Krystalle. Schmp. 172°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und in NaOH.

Phenylhydrazon $C_8H_4O_2N.CH_2.C(N_2HC_6H_5).CH_3$. Aus Acetonylphtalimid und Phenylhydrazin (ibid. S. 2685). Kleine gelbe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 150—152°. Fast unlöslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und Essigsäure.

Phtalylglycin $C_8H_4O_2N.CH_2.CO_2H$. Aus Glykokoll und Phtalsäureanhydrid (Drechsel J. pr. (2) 27, 418; Reese Ann. 242, 1). Lange glänzende Nadeln oder Prismen. Schmp. 191—192°. Sublimirt theilweis unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem, unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Aethylester $C_8H_4O_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$. Aus dem Silbersalz durch C_2H_5J (Reese Ann. 242, 5); aus Phtalimidkalium und chloressigsaurem Aethyl (Goedeckemeyer Ber. 21, 2688). Weisse Nadeln. Schmp 104—105° (R.), 112—113° (G.). Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und heissem Alkohol.

Aethylphtalimid $C_8H_4O_2N.C_2H_5$. Aus Phtalsäureanhydrid und Aethylamin (Michael Ber. 10, 1645); aus Phtalimidkalium und Aethyljodid (Graebe, Pictet Ber. 17, 1174) und aus β-Bromäthylphtalimid durch Erhitzen und Destillation (Gabriel Ber. 24, 1119). Lange Nadeln. Schmp. 78—79°. Sdp. 276—278°.

β-Chloräthylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2Cl$. Aus Phtalimidkalium und Aethylen-

chlorid (Seitz Ber. 24, 2626). Farblose Nadeln. Schmp. 79—81°. Löslich in Methylalkohol.

β-Bromäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2Br$. Aus Phtalimidkalium und Aethylenbromid (Gabriel Ber. 20, 2226). Lange Nadeln. Schmp. 82—83,5°. Löslich in Alkohol und Wasser.

Tribromäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.C_2H_2Br_3$ (?). Aus Aethylphtalimid und Brom bei 130—140° (Michael Ber. 10, 1645). Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 186—189°. Unlöslich in heissem Wasser und in siedendem Alkohol.

β-Oxyäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2OH$. Aus Bromäthylphtalimid durch warme Alkalilauge, Neutralisiren und Erhitzen des Abdampfrückstandes auf 130—150°. (Gabriel Ber. 21, 571.) Farblose Nadeln oder rhombische Blättchen. Schmp. 126—127°. Löslich in heissem Alkohol.

β-Mercaptophtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.SH$. Aus Bromäthylphtalimid und KSH (Gabriel Ber. 22, 1138; 24, 1111). Farblose Blättchen. Erweicht bei 75°; schmilzt bei 79—80°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und CS_2.

Phtalyltaurin $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.SO_3H$. Aus Diphtalimidoäthyldisulfid durch Oxydation mit HNO_3 (Gabriel Ber. 24, 1116). Das Kaliumsalz entsteht auch aus Phtalsäureanhydrid und dem K-Salz des Taurins (Pellizzari, Mattenci, Giornale l'Orosi, Mai 1888. Ber. 21 Ref. 620). Derbe glänzende Kryställchen. Erweicht gegen 85°, schmilzt bei 100—103°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in heissem Essigäther.

β-Chlor-β-phtalimidoäthylsulfid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.S.CH_2.CH_2Cl$. Aus β-Oxy-β-phtalimidoäthylsulfid durch $POCl_3$ (Gabriel Ber. 24, 3099). Farblose Nadeln. Schmp. 76—77°. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, heissem Alkohol und Ligroïn.

β-Brom-β-phtalimidoäthylsulfid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.S.CH_2.CH_2Br$. Analog durch $POBr_3$ (Gabriel Ber. 24, 3100). Lange Nadeln. Schmp. 89—90°. Löslich in Alkohol, Holzgeist, CS_2 und Essigäther.

β-Oxy-β-phtalimidoäthylsulfid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.S.CH_2.CH_2OH$. Aus Mercaptophtalimid durch Na und Aethylenchlorhydrin (Gabriel Ber. 24, 3098). Nicht analysirt.

Diphtalimidoäthylsulfid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.S.CH_2.CH_2.NC_8H_4O_2$. Aus Bromäthylphtalimid und alkoholischem Kaliumsulfhydrat und durch Kochen eines Gemenges von Bromäthylphtalimid, Mercaptophtalimid und Natriumalkoholat (Gabriel Ber. 24, 1112, 1113). Feine flache Nadeln. Schmp. 128—129°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, reichlich in heissem Eisessig.

Diphtalimidoäthylsulfoxyd $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.SO.CH_2.CH_2.NC_8H_4O_2$. Durch Oxydation der vorstehenden Verbindung mit HNO_3 (Gabriel Ber. 24, 1115). Lange feine Nadeln. Schmp. 191° (Ber. 24, 3100). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

Diphtalimidoäthyldisulfid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.S.S.CH_2.CH_2.NC_8H_4O_2$. Durch Behandeln von Mercaptophtalimid mit Jod oder $FeCl_3$ (Coblentz, Gabriel Ber. 24, 1122). Blättchen. Schmp. 138—139°. In heissem Wasser schwer löslich.

Diphtalimidoäthylsulfon $SO_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.NC_8H_4O_2\\CH_2.CH_2.NC_8H_4O_2\end{matrix}$. Durch Oxydation von Diphtalimidoäthylsulfid mit Chromsäure oder MnO_4K (Gabriel Ber. 24, 3103). Farblose Säulen; erweicht gegen 250°, schmilzt bei 255—256°. Wenig löslich in Eisessig, löslich in heissem Nitrobenzol.

Phtalimidomercaptal des Formaldehyds $(C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.S)_2CH_2$. Durch Kochen der alkoholischen Lösung des Phtalimidomercaptannatriums mit Methylenchlorid (Michels Ber. 25, 3055). Farblose Kryställchen. Schmp. 133—134°. Löslich in Eisessig.

Phtalimidomercaptal des Acetons $(C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.S)_2.C(CH_3)_2$. Durch Einleiten von HCl in die Eisessiglösung von Phtalimidomercaptan und Aceton (Michels Ber. 25, 3054). Kleine Tafeln. Schmp. 141—143°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Rhodanäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.SCN$. Aus Bromäthylphtalimid und CNSK (Coblentz Ber. 24, 2131). Weisse Krystalle. Schmp. 108°.

Selencyanäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.SeCN$. Aus Bromäthylphtalimid und Selencyankalium (Coblentz Ber. 24, 2133). Weisse Krystalle. Schmp. 124—125°.

Phtalylasparaginsäure $C_8H_4O_2N.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Aus Asparaginsäure und Phtalsäureanhydrid bei 150° (Piutti Gazz. chim. 16, 2). Kleine Prismen. Schmp. 225°.

Aethylendiphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.N.C_8H_4O_2$. Aus Phtalimidkalium und Aethylenbromid (Gabriel Ber. 20, 2225). Lange Nadeln. Schmp. 232°.

Allylphtalimid $C_8H_4O_2N.C_3H_5$. Tafeln. Schmp. 70—71°. (Wallach, Kamenski Ber. 14, 171) und aus Phtalimidkalium und Allylbromid (Neumann Ber. 23, 999). Weisse Krystalle. Schmp. 70°. Sdp. 295°.

n-Propylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_3$. Durch Erhitzen von n-Propylbromid mit Phtalimidkalium auf 190° (Gabriel Ber 24, 3106). Farblose Säulen oder Platten. Schmp. 66°. Siedet bei 282—283°.

i-Propylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH(CH_3)_2$. Durch Erhitzen von i-Propylbromid mit Phtalimidkalium auf 190° (Gabriel Ber. 24, 3106). Farblose lange Nadeln. Schmp. 85°. Sdp. 272—273°. Löslich in Alkohol.

Dichlorpropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CHCl.CH_2.Cl$. Aus Allylphtalimid und Chlor (Neumann Ber. 23, 1000). Weisse Nadeln. Schmp. 93°.

β-Brompropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CHBrCH_3$. Aus Allylphtalimid durch Addition von HBr (Seitz Ber. 24, 2627). Verfilzte Krystalle. Schmp. 105°. Löslich in Methylalkohol.

γ-Brompropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2Br$. Aus überschüssigem Trimethylenbromid und Phtalimidkalium (Gabriel, Weiner Ber. 21, 2671). Lange Nadeln. Schmp. 72—73°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

Dibrompropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CHBr.CH_2Br$. Aus Allylphtalimid und Br (Neumann Ber. 23, 1000). Schmp. 113—114°.

γ-Oxypropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. Aus γ-Brompropylphtalimid durch Kochen mit Kali und Erhitzen des Reactionsproducts auf 135—145° (Gabriel, Lauer Ber. 23, 87). Farblose Nadeln. Löslich in heissem Wasser.

Verbindung $C_8H_4O_2N.CH_2.C_2H_3(OH)(NO_2)$. Aus Allylphtalimid durch salpetrige Säure und Behandeln des Products mit verdünntem Eisessig (Neumann Ber. 23, 1001). Kleine weisse Blättchen. Schmp. 172—173°.

γ-Mercaptopropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.SH$. Aus γ-Brompropylphtalimid mit KSH (Gabriel, Lauer Ber. 23, 88). Lange farblose Nadeln. Schmp. 46—48°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und heissem Ligroïn.

β-Mercaptopropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH(SH).CH_3$. Aus β-Brompropylphtalimid und KSH (Seitz Ber. 24, 2628). Warzenförmige Krystalle. Schmp. 88°.

β-Diphtalimidopropyldisulfid $\begin{matrix} C_8H_4O_2N.CH_2.CH(CH_3).S \\ C_8H_4O_2N.CH_2.CH(CH_3).S \end{matrix}$. Durch Oxydation von β-Mercaptopropylphtalimid mit Jod (Seitz Ber. 24, 2629). Weisse Nadeln. Schmp. 159—161°.

γ-Rhodanpropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.SCN$. Aus γ-Brompropylphtalimid und CNSK (Gabriel, Lauer Ber. 23, 89). Farblose Nadeln. Schmp. 96—98°.

β-Rhodanpropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH(SCN).CH_3$. Aus β-Brompropylphtalimid und CNSK (Seitz Ber. 24, 2628). Weisse Krystallmasse. Schmp. 89—93°. Löslich in Methylalkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn.

γ-Selencyanpropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.SeCN$. Aus γ-Brompropylphtalimid und SeCNK (Coblentz Ber. 24, 2134). Schmp. 102°.

γ-Cyanpropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2CN$. Aus γ-Chlor- oder Brombutyronitril und Phtalimidkalium (Gabriel Ber. 22, 3337). Farblose rhombische Krystalle. Schmp. 80,5—81,5°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solventien in der Wärme.

β-Phtalimidoäthylmalonester $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$. Aus β-Bromäthylphtalimid und Natriummalonester (Reinglass Ber. 24, 2449). Farblose Blättchen oder Prismen. Schmp. 42—44°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

γ-Phtalimidopropyläthylmalonester $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.C(C_2H_5).(CO_2.C_2H_5)_2$. Aus Natriumäthylmalonsäureester und γ-Brompropylphtalimid (Aschan Ber. 23, 3692). Farblose glänzende Prismen. Schmp. 62°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

γ-Phtalimidopropyl-propylmalonester $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2\ C(C_3H_7).(CO_2C_2H_5)_2$. Aus γ-Brompropylphtalimid und Natriumpropylmalonester (Aschan Ber. 23, 3698). Längliche Prismen. Schmp. 57°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether.

Trimethylendiphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.NC_8H_4O_2$. Aus Trimethylenbromid und Phtalimidkalium (Gabriel, Weiner Ber. 21, 2669). Weisse Nadeln. Schmp. 197—198°. Schwer löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$ und kaltem Alkohol, leichter in heissem Eisessig.

β-Chlortrimethylenphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CHCl.CH_2.NC_8H_4O_2$. Aus β-Oxytrimethylenphtalimid durch PCl_5 (Gabriel, Michels Ber. 25, 3056). Grosse derbe Säulen. Schmp. 208—209°. Löslich in Eisessig.

β-Oxytrimethylendiphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH(OH).CH_2.NC_8H_4O_2$. Aus Phtalimidkalium und Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin (Goedeckemeyer Ber. 21, 2689). Kleine Nadeln. Schmp. 205°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Alkohol und Benzol.

Triphtalimidopropan $(C_8H_4O_2N.CH_2)_2.CH.NC_8H_4O_2$. Aus β-Chlortrimethylenphtalimid und Phtalimidkalium bei 215—225° (Gabriel, Michels Ber. 25, 3057). Röthliche Nadeln. Schmp. 226—227°. Löslich in Eisessig.

Butylphtalimid $C_8H_4O_2N.C_4H_9$. Durch trockene Destillation des Cu-Salzes der Phtalylamidocapronsäure (Reese Ann. 242, 16). Glänzende dünne Tafeln. Schmp. 65°. Leicht löslich in Alkohol.

Phtalylamidocapronsäure $C_8H_4O_2N.CH(CO_2H).C_3H_6.CH_3$. Durch Eintragen von Leucin in geschmolzenes Phtalsäureanhydrid (Reese Ann. 242, 9). Glänzende Nadeln. Schmp. 115—116°. Unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Linksdrehend. (a-Säure.) Beim Destilliren geht inactive Phtalylamidocapronsäure (i-Säure) über. Dieselbe bildet dicke Prismen; schmilzt bei 142°, ist unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether.

Isoamylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Aus Phtalimidkalium und Isoamylbromid (Neumann Ber. 23, 998). Oel, in der Kälte krystallisirend. Sdp. 307 bis 308°. Löslich in CS_2.

Benzylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2C_6H_5$. Aus Phtalimidkalium und Benzylchlorid bei 180° (Gabriel Ber. 20, 2227). Lange Nadeln. Schmp. 115—116°. Löslich in Alkohol.

o-Nitrobenzylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. Aus Phtalimidkalium und o-Nitrobenzylchlorid (Gabriel Ber. 20, 2227). Glänzende Prismen. Schmp. 217,5 bis 219°. Schwer löslich in siedendem Eisessig und Alkohol.

m-Nitrobenzylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. Aus Phtalimidkalium und m-Nitrobenzylchlorid (Gabriel, Hendess Ber. 20, 2869). Feine Nadeln. Schmp. 155°.

o-Cyanbenzylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_4.CN$. Aus o-Cyanbenzylchlorid und Phtalimidkalium (Gabriel Ber. 20, 2231). Grosse Prismen. Schmp. 181—182°. In Eisessig löslich.

m-Cyanbenzylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_4.CN$. Aus Phtalimidkalium und m-Cyanbenzylchlorid (Reinglass Ber. 24, 2419). Körniges Pulver. Schmp. 147°.

p-Cyanbenzylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_4.CN$. Aus Phtalimidkalium und p-Cyanbenzylchlorid (Günther Ber. 23, 1058). Gelbbraune Tafeln. Schmp. 183—184°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und heissem Eisessig.

o-Xylylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.(^1)C_6H_4.(^2)CH_3$. Aus Phtalimidkalium und o-Xylylbromid (Strassmann Ber. 21, 576). Krystalle. Schmp. 148—149°.

Chlor-o-xylylenphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_4.CH_2Cl$. Aus Phtalimidkalium (1 Mol.) und o-Xylylenchlorid (Strassmann Ber. 21, 580). Säulen. Schmp. 140°. Löslich in Alkohol.

o-Xylylendiphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_4.CH_2.NC_8H_4O_2$. Aus Phtalimidkalium und o-Xylylenbromid (Strassmann Ber. 21, 579). Feine weisse Nadeln. Schmp. 253°.

m-Xylylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_4.CH_3$. Aus Phtalimidkalium und m-Xylylchlorid (Brömme Ber. 21, 2700). Weisse Nadeln. Schmp. 117—118°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkali.

m-Xylylendiphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_4.CH_2.NC_8H_4O_2$. Aus Phtalimidkalium und m-Xylylenbromid (Brömme Ber. 21, 2704). Weisse Nädelchen. Schmp. 237°. Löslich in Eisessig.

ω-Mesitylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_2(CH_3)_2$. Aus Phtalimikalium und ω-Mesitylbromid (Landau Ber. 25, 3011). Weisse Nadeln. Schmp. 157°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol, schwerer in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

ω-Diphtalimidomesitylen $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_2(CH_3).CH_2.NC_8H_4O_2$. Aus ω-Dichlor- oder Dibrommesitylen und Phtalimidkalium (Landau Ber. 25, 3016). Bräunliche Nadeln. Schmp. 244°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in Nitrobenzol.

Phenacylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CO.C_6H_5$. Aus Phtalimidkalium und Bromacetophenon (Goedeckemeyer Ber. 21, 2685). Tafeln. Schmp. 167°. Löslich in Essigsäure, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Phenylhydrazon $C_8H_4O_2N.CH_2.C(N_2HC_6H_5).C_6H_5$. Bronzegelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 155°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol etc.

m-Nitrophenacylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CO.(^1)C_6H_4(^3)(NO_2)$. Aus Phtalimidkalium und m-Nitrophenacylbromid (Schmidt Ber. 22, 3250). Krystalle. Schmp. 204°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig.

Desylphtalimid $C_6H_5.CO.CH(N.C_8H_4O_2).C_6H_5$. Aus Phtalimidkalium und Desylbromid (Neumann Ber. 23, 994). Kleine gelbliche Krystalle. Schmp. 157 bis 158°. Löslich in siedendem Eisessig.

Phenoxaethylphtalimid $C_8H_4O_2N.C_2H_4.O.C_6H_5$. Aus Phtalimidkalium und β-Bromphenetol (Schmidt Ber. 22, 3255). Tafeln. Schmp. 129—130°. Löslich in siedendem Alkohol, Benzol und CS_2.

p-Kresoxyäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.C_2H_4.O.(^1)C_6H_4.(^4)CH_3$. Aus Phtalimidkalium und Bromäthyl-p-kresoläther bei 220°. (Schreiber Ber. 24, 190). Hellgelbe Krystalle. Schmp. 135°. Löslich in Alkohol.

Dinitro-p-kresoxyäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.C_2H_4O.C_6H_2\begin{matrix}CH_3\\(NO_2)_2\end{matrix}$. Aus Kresoxyäthylphtalimid durch Nitriren (Schreiber Ber. 24, 193). Gelbe Blätter. Schmp. 88°.

Phtalimidoäthylbenzylsulfid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.S.CH_2.C_6H_5$. Aus Phtalimidoäthylmercaptan durch Benzylchlorid (Michels Ber. 25, 3049). Weisse Blättchen. Schmp. 76—78°. Löslich in Methylalkohol.

Phtalimidoäthylbenzylsulfoxyd $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.SO.CH_2.C_6H_5$. Durch Oxydation des Sulfids mit Bromwasser (Michels Ber. 25, 3052). Weisse Tafeln. Schmp. 143—145°.

Phtalimidoäthylbenzylsulfon $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.SO_2.CH_2.C_6H_5$. Durch Oxydation des Sulfids mit Chromsäure (Michels Ber. 25, 3052). Blättchen. Schmp. 137 bis 139°. Ziemlich löslich in Alkohol.

htalimidoäthylmercaptal des Benzaldehyds $C_6H_5.CH(S.CH_2.CH_2.NC_8H_4O_2)_2$. Durch Einleiten von HCl in ein Gemenge von Benzaldehyd und Phtalimidoäthylmercaptan (Michels Ber. 25, 3053). Säulen. Schmp. 155—156°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Anilidoäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$. Aus β-Bromäthylphtalimid durch Erwärmen mit Anilin (Gabriel Ber. 22, 2224). Citronengelbe Nadeln. Schmp. 99—100°. Löslich in Alkohol und in verdünnter HCl.

Anilidodiäthylphtalimid $(C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2)_2N.C_6H_5$. Entsteht neben dem vorstehenden (Gabriel Ber. 22, 2226). Flache Nadeln. Schmp. 210—211°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig; schwache Base.

Methylanilidoäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$. Aus β-Bromäthylphtalimid und Methylanilin (Newman Ber. 24, 2199). Grünlichgelbe Tafeln. Schmp. 104—105°. Löst sich leicht in Benzol, CS_2, und heissem Alkohol, schwer in Aether.

o-Toluidoäthylphalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.NH(^1).C_6H_4.(^2)CH_3$. Aus β-Bromäthylphtalimid und o-Toluidin (Newman Ber. 24, 2194). Kurze Nadeln. Schmp. 153°. Leicht löslich in Aether und CS_2, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Schwache Base.

p-Toluidoäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.NH(^1).C_6H_4.(^4)CH_3$. Dünne, hellgelbe

Krystalle. Schmp. 96°. Leicht löslich in Benzol, CS_2 und Eisessig, schwer in Aether und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroïn (Newman Ber. 24, 2196).

ψ-Cumidoäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. Aus β-Bromäthylphtalimid und ψ-Cumidin (Newman Ber. 24, 2198). Kleine, orange Nadeln. Schmp. 146°.

α-Naphtylamidoäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.NHC_{10}H_7$. Aus α-Naphtylamin und Bromäthylphtalimid (Newman Ber. 24, 2198). Dünne, gelbe Krystalle. Schmp. 158°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Aether.

β-Naphtylamidoäthylphtalimid $C_8H_4O_2N.C_2H_4.NHC_{10}H_7$. (Ber. 24, 2199.) Kleine, kugelig gruppirte Nadeln. Schmp. 140°. Leicht löslich in Benzol und CS_2.

Phtalimidopropiophenon $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. Aus Phtalimidkalium und Brompropiophenon (Schmidt Ber. 22, 3251). Prismen. Schmp. 85°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Phtalylasparaginphenylimid $C_8H_4O_2N.CH{<}\begin{matrix}CO\\CH_2-CO\end{matrix}{>}N.C_6H_5$. Durch Kochen von Phtalylasparaginsäure mit Anilin (Piutti Gazz. chim. 16, 7). Kleine, glänzende Nadeln. Schmp. 263—264°. Kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phtalyldiphenylasparagin

$C_8H_4O_2N.CH.CO_2H$ / $CH_2.CO.N(C_6H_5)_2$ oder $C_8H_4O_2N.CH_2.CO.N(C_6H_5)_2$ / $CH_2.COOH$.

Entsteht beim Erhitzen von Phtalylasparaginsäure mit Diphenylamin in drei Modificationen (α, β und γ), die durch fractionnirte Fällung mit Essigsäure und Krystallisation aus Alkohol getrennt werden (Piutti Gazz. chim. 16, 10).

α) $C_{24}H_{18}N_2O_5 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt bei 112°, wasserfrei bei 178—180°.

β) Rhombische Prismen oder Tafeln. Wasserfrei. Schmp. 203—204°.

γ) $C_{24}H_{18}N_2O_5 + H_2O$. Glänzende Rhomboëder. Schmp. 193—194°.

Phtalyldiphenylaspartid $C_8H_4O_2N.C_2H_3{<}\begin{matrix}C.N(C_6H_5)_2\\O\\CO\end{matrix}{>}$. Entsteht in zwei Modificationen beim fünfstündigen Erhitzen von Phtalylasparaginsäure und Diphenylamin auf 185—190° (Piutti, Gazz. chim. 16, 19) und durch Erhitzen der isomeren Phtalyldiphenylasparagine.

α-. Glänzende Nadeln. Schmp. 273°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

β-Prismen. Schmp. 285—286°.

Phtalylasparaginamidobenzoësäure $C_8H_4O_2N.CH{<}\begin{matrix}CO\\CH_2-CO\end{matrix}{>}N.C_6H_4.CO_2H$. Aus Phtalylasparaginsäure und Amidobenzoësäure bei 200°. (Piutti Gazz. Chim. 16, 7).

γ-Phtalimidopropylbenzylmalonester $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.C(C_7H_7).(CO_2C_2H_5)_2$. Aus Natriumbenzylmalonester und γ-Brompropylphtalimid (Aschan Ber. 23, 3695). Glatte Prismen. Schmp. 108—110°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem.

γ-Phenoxypropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.OC_6H_5$. Aus Brompropylphenyläther und Phtalimidkalium (Lohmann Ber. 24, 2633). Weisse Nadeln. Schmp. 88°. Leicht löslich.

β-Anilidopropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH(NHC_6H_5).CH_3$(?). Entsteht in geringer Menge aus β-Brompropylphtalimid und Anilin (Seitz Ber. 24, 2631). Gelbe Nadeln. Schmp. 85°. Löslich in Alkohol.

γ-Anilidopropylphtalimid $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$. Aus γ-Brompropylphtalimid und Anilin (Goldenring Ber. 23, 1168). Undeutliche, gelbe Krystalle. Schmp. 87—89°. Schwer löslich in siedendem Ligroïn.

Di-trimethylenphtalimidoanilin $C_6H_5N(CH_2.CH_2.CH_2.NC_8H_4O_2)_2$. Entsteht neben der vorstehenden Verbindung (Ber. 23, 1170). Gelbe Nadeln. Schmp. 144 bis 145°. Löslich in Alkohol.

Phtalanilin $C_8H_4O_2N.C_6H_5$. Durch Destillation von Phtalsäure mit Anilin (Laurent, Gerhardt J. 1847/48, 605; Döbner Ann. 210, 267); durch Erhitzen von Phtalimid mit Anilin (Piutti Ber. 16, 1535); durch mehrtägiges Stehen einer wässerigen Lösung von saurem phtalsaurem Anilin (Michael, Palmer Am. 9, 202). Nadeln. Schmp. 203° (L. G.) 205° (D.). Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

p-Chlorphtalanil $C_8H_4O_2N.C_6H_4Cl$. Durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit p-Chloranilin (Gabriel Ber. 11, 2260). Lange Nadeln. Schmp. 194—195°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Aether.

p-Bromphtalanil $C_8H_4O_2N.C_6H_4Br$. Feine flache Nadeln und Schuppen. Schmp. 203 bis 204°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwerer in Aether (ibid.).

p-Jodphtalanil $C_8H_4O_2N.C_6H_4J$. Nadeln. Schmp. 227—228°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Aether (ibid.).

m-Nitrophtalanil $C_8H_4O_2N.C_6H_4(NO_2)$. Lange Nadeln. Schmp. 242—243°. Wenig löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol.

Phenylamidophtalanil $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle N.C_6H_4.NHC_6H_5$. Durch Erhitzen von p-Amidodiphenylamin mit Phtalsäure auf 180° (Heucke Ann. 255, 191). Grüne Nadeln. Schmp. 270°. Löslich in Eisessig.

Phtalanilphenylurethan $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle N.(^1)C_6H_4.O.(^2)CO.NHC_6H_5$. Aus o-Oxyphtalanil $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle N.(^1)C_6H_4.(^2)OH$ (aus Phtalsäureanhydrid und o-Amidophenol) durch Phenylcyanat (Leuckart J. pr. (2) 41, 329). Farblose Nadeln. Schmp. 160—165°.

o-Phtalimidobenzoësäure $C_8H_4O_2N.(^1)C_6H_4(^2)CO_2H$. Durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Anthranilsäure (Gabriel Ber. 11, 2261). Breite Prismen. Schmp. 217°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig.

m-Phtalimidobenzoësäure $C_8H_4O_2N.(^1)C_6H_4(^3)CO_2H$. Aus Phtalsäureanhydrid und m-Amidobenzoësäure (ibid.) und durch Erhitzen von m-Amidobenzoësäure mit Phtalimid oder Phtalanil (Piutti Ber. 16, 1320). Feine Nadeln. Schmp. 275,5 bis 276 (G.), 282—284° (Schiff Ann. 218, 194). Löslich in heissem Eisessig, schwerer in Benzol und Aether.

Aethylester $C_8H_4O_2N.(^1)C_6H_4.(^3)CO_2.C_2H_5$. Aus der Säure durch Alkohol und HCl; durch Erhitzen von Phtalamidobenzoësäure mit Phtalsäurediäthylester; durch Kochen von Amidobenzoësäure mit Phtalsäureester (Pellizzari Ber. 18, 216). Nadeln. Schmp. 152°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Amid $C_8H_4O_2N.(^1)C_6H_4.(^3)CO.NH_2$. Durch Schmelzen von m-Amidobenzamid mit Phtalsäureanhydrid (Schiff Ann. 218, 194). Feine Nadeln. Schmp. 240—241° Fast unlöslich in Wasser.

Anilid $C_8H_4O_2N.C_6H_4.CO.NHC_6H_5$. Durch Schmelzen von m-Amidobenzanilid mit Phtalsäureanhydrid (Piutti Ber. 16, 1322). Warzenförmig angeordnete, kleine Prismen. Schmp. 207—209°. Löslich in Alkohol.

Natriumphtalimidphenylsulfat $C_8H_4O_2N.(^1)C_6H_4(^4)SO_3Na$ (Phtalanilsulfosaures Natrium). Durch Erhitzen von sulfanilsaurem Natrium mit Phtalsäureanhydrid (Pellizzari, Mattheuci, Giorn. l'Orosi Mai 1888; Ber. 21 Ref. 620). Weisse Nadeln. Die Säure ist nicht erhalten worden.

Anilidophtalanil $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(N.C_6H_5)\\CO\end{matrix}\rangle N.C_6H_5$. Aus den Chloriden des Phenylphtalimidins durch Erwärmen mit Anilin (Gerichten Ber. 13, 419). Gelbe glänzende Schüppchen. Schmp. 152—153°. Löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether, schwerer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. In concentrirten Säuren löslich, durch Wasser daraus fällbar.

o-Tolylphtalimid $C_8H_4O_2N.(^1)C_6H_4(^2)CH_3$. Aus o-Toluidin und Phtalsäureanhydrid (Piutti Ann. 227, 206). Nadeln. Schmp. 179° (P.); 182° (Fröhlich Ber. 17, 2679; Kuhara Am. 9, 52). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heissem Eisessig. Bildet beim Nitriren 2 isomere Mononitroderivate.

m-Tolylphtalimid $C_8H_4O_2.N.(^1)C_6H_4.(^3)CH_3$. Kleine Nadeln. Schmp. 153° (Fröhlich Ber. 17, 2679). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heissem Eisessig.

p-Tolylphtalimid $C_8H_4O_2N.(^1)C_6H_4.(^4)CH_3$. Durch Destillation gleicher Molecüle Phtalsäure und p-Toluidin (Michael Ber. 10, 579). Nadeln. Schmp. 201—202° (Piutti Ber. 16, 1320); 204° (Fröhlich Ber. 17, 2679). Sublimirbar. Unlöslich in heissem Wasser oder kaltem Alkohol, wenig in heissem.

Phtalmesidil $C_8H_4O_2N.C_6H_2(CH_3)_3$. Durch Kochen von Mesidin mit Phtalsäureanhydrid (Eisenberg Ber. 15, 1017). Lange seideglänzende Nadeln. Schmp. 171°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Phtalnitromesidil $C_8H_4O_2N.C_6H(NO_2)(CH_3)_3$. Aus Phtalmesidil durch Nitriren (ibid.). Gelbliche Prismen. Schmp. 210°. Leicht löslich in Eisessig und warmem Alkohol.

Phtaldinitromesidil $C_8H_4O_2N.C_9H_9(NO_2)_2$. Durch stärkeres Nitriren von Phtalmesidil (mit rauchender HNO_3 und Vitriolöl) (ibid.). Dendritisch verzweigte Krystalle oder lange Spiesse. Schmp. 242°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Phtalpseudocumidid $C_8H_4O_2N.C_9H_9(CH_3)_3$. Durch Kochen von Phtalsäureanhydrid mit Pseudocumidin (Fröhlich Ber. 17, 1802). Rhombische Krystalle. Schmp. 148°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in CS_2, $CHCl_3$, Benzol und warmem Eisessig.

Phtalisocymidid $C_8H_4O_2NC_{10}H_{13}$. Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit m-Isocymidin (Kelbe, Warth Ann. 221, 169). Warzenförmig gruppirte Nadeln. Schmp. 145°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol und Aether.

Phtalnitroisocymidid $C_8H_4O_2N.C_9H_{12}(NO_2)$. Durch Nitriren von Phtalisocymidid (ibid.). Gelbliche kurze Nadeln. Schmp. 167°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Aether.

o-p-Diphtalimidodiphenyl $C_8H_4O_2N.(^2)C_6H_4(^1)—(^1)C_6H_4.(^4)NC_8H_4O_2$ (?). Entsteht neben dem p-p-Derivat aus Hydrazobenzol und Phtalsäureanhydrid bei 120—130° (Bandrowski Ber. 17, 1183). Blättchen. Schmp. 193—195°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

p-p-Diphtalimidodiphenyl $C_8H_4O_2N.(^4)C_6H_4(^1)—(^1)C_6H_4.(^4)NC_8H_4O_2$. Aus Hydrazobenzol und Phtalsäureanhydrid (Bandrowski Ber. 17, 1181); aus Benzidin und Phtalsäureanhydrid (Gabriel Ber. 11, 2262). Gelbe, seideglänzende Spiesse. Schmilzt oberhalb 360°. Im CO_2-Strom fast unzersetzt sublimirbar. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Nitrobenzol.

Diphtalimidodibromdiphenyl $(C_8H_4O_2N.C_6H_3Br—)_2$. Aus Dibrombenzidin und Phtalsäureanhydrid (Gabriel Ber. 11, 2262). Feine Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in Eisessig.

Diphtalimidodinitrodiphenyl $(C_8H_4O_2N.C_6H_3(NO_2)—)_2$. Durch Lösen von Diphtalimidodiphenyl in rauchender HNO_3 (Bandrowski Ber. 17, 1182). Kleine, weisslich-gelbe Krystalle. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Nitrobenzol.

α-Naphtylphtalimid $C_8H_4O_2N.C_{10}H_7$. Durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit α-Naphtylamin (Piutti Gazz. chim. 15, 480; Vanni Gazz. chim. 15, 346). Silberglänzende Prismen oder rechtwinklige Tafeln. Schmp. 180—181°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol, leicht in $CHCl_3$.

β-Naphtylphtalimid $C_8H_4O_2N.C_{10}H_7$. Aus Phtalsäureanhydrid und β-Naphtylamin (Piutti Gazz. chim. 15, 480). Nadeln. Schmp 216°. Löslich in Eisessig.

Phtalimidonaphtylsulfosaures Kalium $C_8H_4O_2N.C_{10}H_6SO_3K$. Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit $NH_2.C_{10}H_6.SO_3K$ (Pellizzari Giorn. l'Orosi Mai 1888; Ber. 20 Ref. 620).

Pinenphtalimid $C_8H_4O_2N.C_{10}H_5$. Aus Phtalsäureanhydrid und Amidoterpentin (Pesci Gazz. chim. XXI, 1). Rechtwinklige Tafeln. Schmilzt bei 90—100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Phtalylhydroxylamin $C_8H_4O_2N.OH$. Aus Phtalylchlorid und Hydroxylamin (Cohn Ann. 205, 295); aus Phtalsäureanhydrid und $NH_2.OH$ (Lach Ber. 16, 1781). Nadeln oder Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Etwas löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol. In Aether und kohlensauren Alkalien löslich.

Aethylphtalylhydroxylamin $C_8H_4O_2N.O.C_2H_5$. Aus Phtalylhydroxylaminsilber durch Aethyljodid in der Kälte (Cohn Ann. 205, 300). Lange trimetrische Krystalle. Schmp. 103—104°. Destillirt fast unzersetzt bei etwa 270°. Löslich in Aether, unlöslich in Soda.

Phtalylphenylhydrazin $C_8H_4O_2N.NHC_6H_5$. Aus Phtalylchlorid und Phenylhydrazin (Pickel Ann. 232, 233); aus Phtalimid und Phenylhydrazin bei 120° (Pellizzari Gazz. chim. 16, 203; Just Ber. 19, 1204); durch Erhitzen von Phenylhydrazinphtalsäure auf 160—170° (Pellizzari ibid.; Hötte J. pr. (2) 35, 268); durch Kochen von Phtalsäure mit HCl-Phenylhydrazin (Henriques Ber. 21, 1618). Nadeln. Schmp. 178—179° (P ; H.), 181—182° (Hq). Unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren und in Ligroïn. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leicht in warmem Alkohol und kochendem Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Phtalylnitrosophenylhydrazin $C_8H_4O_2N.N(NO)C_6H_5$. Aus Phtalylphenylhydrazin durch salpetrige Säure in Aether (Hötte J. pr. (2) 35, 274). Rhombische Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 153—154°.

Phtalylnitrophenylhydrazin $C_8H_4O_2N.N(NO_2)C_6H_5$. Durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch von Phtalylphenylhydrazin und Eisessig (Hötte J. pr. (2) 35, 277). Gelbe rhombische Tafeln. Schmilzt bei 147—148° unter Zersetzung.

Phtalyldinitrophenylhydrazin $C_{14}H_8N_4O_6$. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die siedende Eisessiglösung von Phtalylphenylhydrazin (Hötte J. pr. (2) 35, 279). Gelbgrüne Flocken. Schmilzt unter Zersetzung bei 182°. Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt.

Phtalyldiphenylhydrazin $C_8H_4O_2N.N(C_6H_5)_2$. Aus Phtalsäureanhydrid und α-Diphenylhydrazin bei 150—170° (Hötte J. pr. (2) 35, 271). Grünlich gelbe Tafeln. Schmp. 154—155°. Löslich in Alkohol.

Phtalylbenzoylphenylhydrazin $C_8H_4O_2N.N(COC_6H_5)C_6H_5$. Aus Phtalylphenylhydrazin und Benzoylchlorid bei 160—170° (Hötte J. pr. (2) 35, 273). Mikroskopische monokline Tafeln. Schmp. 193°. Leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol und Aether.

Chlorphtalimid $C_6H_3Cl\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle NH$. Durch Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid (Rée Ann. 233, 288). Schmp. 210—211°. Schwer löslich in kochendem H_2O, Alkohol und Aether, leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

Dichlorphtalimid $C_6H_2Cl_2\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle NH$. Durch Einleiten von NH_3 in geschmolzenes Dichlorphtalsäureanhydrid (Royer Ann. 238, 355). Nadeln. Schmp. 191°. Löslich in Alkohol.

Tetrachlorphtalimid $C_6Cl_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle NH$. Durch Einleiten von NH_3 in geschmolzenes Tetrachlorphtalsäureanhydrid (Graebe Ann. 238, 332). Schmilzt gegen 360°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in siedendem Eisessig, Anilin und Phenol.

Phtalimidsulfosäure $SO_3H.C_6H_3\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle NH$. Das Ammoniaksalz entsteht durch Erhitzen von a-sulfophtalsaurem Ammoniak auf 190° (Rée Ann. 233, 226). Es bildet kleine monokline Prismen, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol.

Normethylnitrohemipinimid $CH_3O.C_6H(NO_2)(OH)\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle NH$ (?) Durch Kochen von Normethylnitroopianoximsäure mit Eisessig und aus Normethylnitroopiansäure durch Kochen mit Alkohol und HCl-Hydroxylamin (Elbel Ber. 19, 2310). Hellgelbe strahlig gruppirte Nadeln. Schmilzt bei 252° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Alkalien.

Hemipinimid $(CH_3.O)_2.C_6H_2\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle NH$. Durch Kochen von Opiansäure mit HCl-Hydroxylamin in alkoholischer Lösung; durch Erhitzen von hemipinsaurem NH_3 (Liebermann Ber. 19, 2278); durch Schmelzen von Opianoximsäureanhydrid

oder durch Kochen desselben mit alkoholischer Salzsäure (Liebermann Ber. 19, 2924), beim Erwärmen von Methylhydrastamid mit HNO_3 (Freund, Heim Ber. 23, 2902) und beim Erhitzen des Oxims der Pseudoopiansäure über seinen Schmp. (Perkin Chem. Soc. 1890, I, 1070). Lange feine Nadeln. Schmp. 228 bis 230°. Unzersetzt sublimirbar. Löslich in heissem Wasser und Alkohol. In Aetzalkalien löslich.

Hemipinäthylimid $(CH_3O)_2 . C_6H_2 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N . C_2H_5$. Aus trockenem Hemipinimidkalium mit Methyljodid bei 150° (Liebermann Ber. 19, 2282); auch durch Erhitzen von hemipinsaurem Aethylamin (ibid.). Nadeln. Schmp. 96—98°. Löslich in Wasser; sehr leicht in Alkohol, Aceton und Benzol.

Bromhemipinimid $(CH_3O)_2 . C_6HBr \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH$. Durch längeres Kochen von Bromopiansäure mit HCl-Hydroxylamin und Alkohol (Tust Ber. 25, 1998). Feine verfilzte Nadeln. Schmp. 221—222°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

Anhydroberberinsäure

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_6H_2 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N . CH_2 . CH_2 . C_6H_2 \begin{matrix} COOH \\ O \\ O \end{matrix} > CH_2 = C_{20}H_{17}NO_5.$$

Bei der Oxydation von Berberin mit MnO_4K, beim Erhitzen von Berberinsäure auf 180—190° und der Verbindung $C_{10}H_{11}NO_4 . C_{10}H_{10}O_6$ (s. Isochinoline) auf 180° (Perkin Chem. Soc. 1890, I, 1011, 1037, 1051, 1062). Farblose seideglänzende Krystalle. Schmp. 236—237°. Schwer löslich in kalten Alkalien, leicht in heissen.

Methylester $(CH_3O)_2 . C_6H_2 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N . CH_2 . CH_2 . C_6H_2 \begin{matrix} CO_2CH_3 \\ O \\ O \end{matrix} > CH_2$. Beim Kochen von anhydroberberinsaurem Silber mit Methyljodid (Perkin Chem. Soc. 1890, I, 1039). Weisses Krystallpulver. Schmp. 178—179°. Mässig löslich in CS_2, kochendem Benzol und Alkohol.

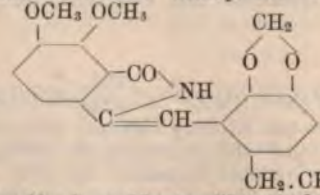
Acetylderivat $C_{19}H_{16}NO_2 . COOC_2H_3O$. Beim Kochen von Anhydroberberinsäure mit Essigsäureanhydrid (Perkin Chem. Soc. 1890, I, 1041). Glänzende gelbliche Prismen. Schmp. 139—140°. Sehr leicht löslich in Eisessig, mässig in siedendem Alkohol, schwer in Benzol und Xylol, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

Chlorid $C_{19}H_{16}NO_2COCl$. Aus der Säure durch PCl_5 (Perkin Chem. Soc. 1890, I, 1042). Krystalle. Schmp. 167°. Wenig löslich in kaltem Benzol, Alkohol und Eisessig.

Amid $C_{19}H_{16}NO_2 . CONH_2$. Aus dem Chlorid durch Ammoniak (S. 1048). Farblose faserige Krystalle. Schmp. 203°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, schwer in kaltem.

Anilid $C_{19}H_{16}NO_2CONHC_6H_5$. Aus dem Chlorid durch Anilin (S. 1047). Feine Nadeln. Schmp. 199°; Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, wenig in kaltem Alkohol und CS_2, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Verbindung $C_{20}H_{19}NO_7$ (?). Aus Anhydroberberinsäure durch PCl_5 und $CHCl_3$ (S. 1044). Gelbliche Nadeln. Schmp. 139—140°. Löslich in Alkohol.

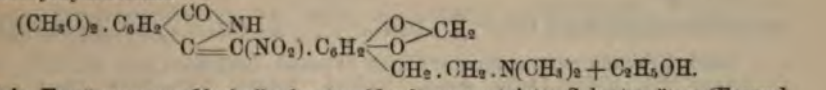
Methylhydrastimid  Beim Behandeln von

Methylhydrastamid mit verdünnten Säuren oder starken Alkalien (Freund, Heim Ber. 23, 2899). Hellgelbe Nadeln. Schmp. 192°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{22}H_{24}N_2O_5 . CH_3J + 1^1/_2H_2O$. Bei der Einwirkung von Methyljodid auf Methylhydrastimid oder Methylhydrastamid (Freund, Heim Ber. 23, 2903).

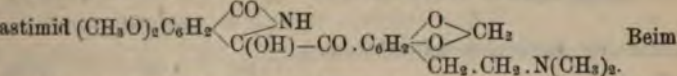
Gelbe flache Rhomboëder. Schmp. 240—245°. Verliert das Krystallwasser bei 110—115°. Löslich in heissem Wasser.

Nitromethylhydrastimid

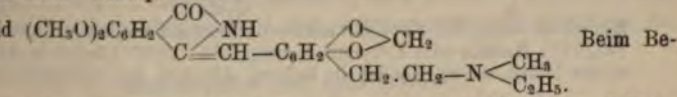


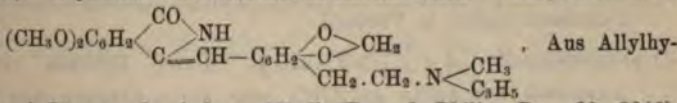
Beim Erwärmen von Methylhydrastamid mit concentrirter Salpetersäure (Freund Ann. 271, 366, 400). Hellrothe Krystalle. Erweicht gegen 85°, schmilzt bei 95° unter gelinder Gasentwickelung, wird bei höherer Temperatur wieder fest, schmilzt darauf bei 138° zu einer rothen Flüssigkeit, welche sich bei 170° zersetzt. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit Säuren.

Jodmethylat $C_{22}H_{23}N_2O_7.CH_3J$. Beim Kochen der alkoholischen Lösung der Base mit Methyljodid (Freund Ann. 271, 404). Orangerothe Tafeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Dioxymethylhydrastimid  Beim Erwärmen von Methylhydrastimid mit verdünnter Salpetersäure (Freund Ann. 271, 367, 405). Weisse seideglänzende Nadeln. Schmp. 151°. Löslich in heissem Alkohol, Säuren und Alkalien.

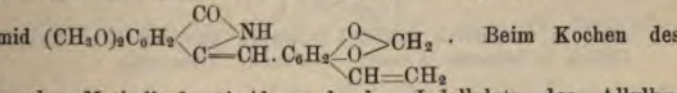
Jodmethylat $C_{22}H_{24}N_2O_7.CH_3J$. Weisse, concentrisch gruppirte Prismen oder wasserhelle Säulen. Schmp. 190°.

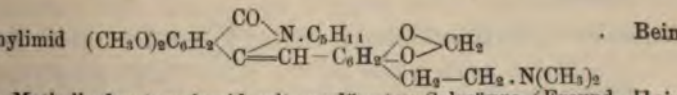
Aethylhydrastimid  Beim Behandeln von Aethylhydrastamid mit Säuren oder starken Alkalien (Freund, Heim Ber. 23, 2903). Krystallisirt aus Alkohol in Rhomboëdern. Schmp. 150—151°.

Allylhydrastimid  . Aus Allylhydrastamid durch Säuren oder heisses Alkali (Freund, Philips Ber. 23, 2912). Hellgelbe Krystalle. Schmp. 139°. Löslich in verdünntem Alkohol.

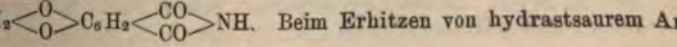
Jodallylat $C_{27}H_{31}N_2O_5J$. Hellgelb. Schmp. 207°.

Benzylhydrastimid $C_{28}H_{28}N_2O_5$ (Freund Ann. 271, 363). Schmp. 140°.

Hydrastonsäureimid  . Beim Kochen des Jodmethylats des Methylhydrastimids und des Jodallylats des Allylhydrastimids mit Kalilauge (Freund, Heim Ber. 23, 2904; Freund, Philips Ber. 23, 2913). Gelbe Krystalle. Schmp. 226°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Methylhydrastamylimid  . Beim Kochen von Methylhydrastamylamid mit verdünnter Salzsäure (Freund, Heim Ber. 23, 2906). Oel. Das Platindoppelsalz bildet ein gelbes Krystallpulver.

Methylhydrastallylimid $C_{25}H_{28}N_2O_5$. Beim Kochen von Methylhydrastallylamid mit verdünnter Salzsäure (Freund, Heim Ber. 23, 2907). Oel. Das Platindoppelsalz bildet Krystalle.

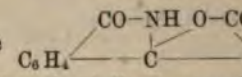
Hydrastimid  Beim Erhitzen von hydrastsaurem Am-

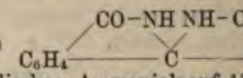
monium (Freund Ann. 271, 381). Weisse irisirende Tafeln. Erweicht bei 270°, schmilzt bei 275—277°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, schwerer in $CHCl_3$ und H_2O.

Hydrastsäuremethylimid $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_3$. Aus Hydrastininsäure durch Erhitzen mit verdünnter HNO_3 (Freund, Lachmann Ber. 22, 2323; Freund Ann. 271, 373). Derbe weisse Nadeln. Schmp. 227—228°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig.

(α)-Methylphtalimid $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH(CO:CO:CH_3 = 1:2:4)$. Aus α-Methyl-o-phtalsäureanhydrid durch Schmelzen mit Harnstoff (Niementowski M. 12, 620—636). Nadeln. Schmp. 196°. Löslich in Alkohol.

(p)-Tolyl-(α)-methylphtalimid $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_7H_7$. Durch Destillation von α-Methylphtalsäure mit Toluidin (Niementowski M. 12, 620—636). Krystalle. Schmp. 180°.

Imid der Benzophenondicarbonsäure  . Aus dem Dilacton der Benzophenondicarbonsäure durch Erwärmen mit NH_3 (Graebe, Juillard Ann. 242, 248). Farblose Blättchen. Schmp. 251—252°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Diimid der Benzophenondicarbonsäure  . Aus dem Monoimid durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130—140° (G. J. Ann. 242, 249). Nadeln oder Prismen. Schmp. 284—286°. Löslich in Alkohol und Wasser in der Hitze, schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Paramid $C_6\left(<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH\right)_3$. Durch Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak auf 150—160°. (Wöhler Ann. 37, 268). Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Triphenylparamid $C_6\left(<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_6H_5\right)_3$. Durch Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak mit Anilin auf 170°; oder durch Erhitzen von Mellithsäure mit Anilin auf 160°. (Hötte J. pr. (2) 32, 238). Amorph. Löslich in Vitriolöl. Indifferent.

Paramidsäure $CO_2H.C_6\begin{matrix}CONH_2\\\left(<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH\right)_2\end{matrix}$ (?). Durch Fällen einer Lösung von Paramid in Ammoniak mit HCl (Schwarz Ann. 66, 53). Krystallpulver. Wenig löslich in heissem Wasser. Löslich in Ammoniak.

Euchronsäure $(CO_2H)_2C_6\left(<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH\right)_2 + 2H_2O$. Entsteht neben Paramid aus mellithsaurem Ammoniak bis 150—160°. (Wöhler Ann. 37, 268.) Vierseitige Prismen. Schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser.

Naphtalin-1, 2-dicarbonsäureimid $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$. Durch Erhitzen des entsprechenden Amids (Cleve Ber. 25, 2479). Lange gelbe Nadeln. Schmp. 224°. Schwer löslich in Benzol und $CHCl_3$; ziemlich leicht in kochendem Eisessig.

Dioximidonaphtalin-1, 2-dicarbonsäureimid $C_{10}H_6\begin{matrix}C=N.OH\\<\\NH\\<\\C=NOH\end{matrix}$. Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 1, 2-Dicyannaphtalin mit Hydroxylamin (Cleve Ber. 25, 2476). Gelbes Krystallpulver. Schmp. 260°. Wenig löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

Diacetylverbindung $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}C{=}N.O.C_2H_3O\\ \quad\rangle NH\\ C{=}N.O.C_2H_3O\end{matrix}\right.$. Durch Erwärmen des Oximids mit Essigsäureanhydrid (Cleve Ber. 25, 2476). Radial gruppirte Nadeln. Schmp. 213°. Löslich in Alkohol.

Den Imiden schliessen sich zwei analog constituirte Verbindungen mit sechsgliedrigem Condensationsring aufs engste an.

Es sind das die Imide der peri (1,8) Naphtalindicarbonsäure (Naphtalsäure) und der Bromnaphtalsäure.

Die Verbindungen sind ihrem chemischen und physikalischem Verhalten nach völlige Analoga der fünfgliedrigen Imide.

Naphtalimid $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$. Durch Kochen von Naphtalsäureanhydrid mit Ammoniak (Behr, Dorp Ann. 172, 266). Lange Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Unzersetzt sublimirbar und destillirbar. Schwer löslich in heissem Alkohol, sehr schwer in Benzol. Löslich in warmer verdünnter KHO.

Bromnaphtalimid $C_{10}H_5Br\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$. Durch Kochen von Bromnaphtalsäure mit Ammoniak (Blumenthal Ber. 7, 1095). Sublimirt in gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 265°.

---

b) Verbindungen, deren Condensationskern aus einem Stickstoff-, drei Kohlenstoff- und einem Sauerstoff- oder Schwefelatom gebildet ist.

α, β) Benzoxazole und Benzthiazole.

Die o-Amidophenole und o-Amidothiophenole gehen beim Erhitzen mit organischen Säuren in Anhydroverbindungen über. Diese Anhydroverbindungen sind nach den allgemeinen Formeln $R''\left\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\rangle CR'$ und $R''\left\langle\begin{matrix}S\\N\end{matrix}\right\rangle CR'$ zusammengesetzt. Sie enthalten die fünfgliedrigen Ringe $\begin{matrix}-C-O\\ \ddot{-}C-N\end{matrix}\rangle CR$ und $\begin{matrix}-C-S\\ \ddot{-}C-N\end{matrix}\rangle CR$, welche als Oxazol- und Thiazolringe bezeichnet worden sind. Ihre Stammformen sind das Benzoxazol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\rangle CH$ und das Benzthiazol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}S\\N\end{matrix}\right\rangle CH$.

Durch Ersetzen des Wasserstoffatoms der von O und N oder S und N begrenzenten $>CH$-Gruppe entstehen Substitutionsproducte des Condensationskerns. Substituenten sind Alkyle und Phenyle oder Derivate derselben, Hydroxyl-, Hydrosulfid und Amidgruppen und deren Substitutionsproducte.

Die Hydroxyl-, Hydrosulfid- und Amidderivate der Benzoxazole zeigen Tautomerieerscheinungen. Sie entsprechen in ihrem Verhalten abwechselnd den Formen $R''\left\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\rangle C.OH$ und $R''\left\langle\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$; $R''\left\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\rangle C.SH$ und $R''\left\langle\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\right\rangle CS$; $R''\left\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\rangle C.NH_2$ und $R''\left\langle\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\right\rangle C{=}NH$, und bilden daher auch zwei isomere Reihen von Aethern, welche als Lactamäther

$$\left(R''\begin{cases}O\\NR'\end{cases}CO;\ R''\begin{cases}O\\NR'\end{cases}CS \text{ und } R''\begin{cases}O\\NR'\end{cases}C{=}NH\right)$$

und Latimäther $\left(R''<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.OR';\ R''<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.SR' \text{ und } R''<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>N.NHR'\right)$ bezeichnet werden.

Bei den Benzthiazolen sind Tautomerieerscheinungen bisher nicht beobachtet worden.

Die Benzoxazole werden aus den o-Amidophenolen beim Erwärmen mit organischen Säuren gewonnen. Die Componenten vereinigen sich in erster Phase unter Wasseraustritt zu den wenig beständigen Säurederivaten der o-Amidophenole, welche entweder spontan oder durch geringes Erwärmen ein zweites Molecül Wasser abgeben und in die Anhydroverbindungen übergehen, z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + CH_3.COOH = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH.CO.CH_3\end{matrix}$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.CH_3 + H_2O.$$

Das Zwischenproduct spaltet die Elemente des Wassers aus der Hydroxyl-, der secundären Imidgruppe und dem Carbonylrest ab. Ist das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe substituirt, so tritt die Condensation nicht ein.

Aus o-Amidophenol und Ameisensäure entsteht so Benzoxazol, mit den übrigen organischen Säuren Substitutionsproducte der CH-Gruppe des Oxazolkerns.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + HCOOH = C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>CH + 2H_2O.$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + X.COOH = C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>CX + 2H_2O.$$

Eine weitere Bildungsweise der Benzoxazole ist von Mazzara und Leonardi (Gazz. chim. XXI, 251) angegeben, bisher aber nur an einem Beispiel verfolgt worden. Sie besteht in der Einwirkung von Aldehyden auf o-Amidophenole. Die genannten Forscher haben Benzaldehyd und salzsaures Diamidothymol zunächst auf 100°, dann auf 120—130° erhitzt und haben als Reactionsproduct Benzylamidomethylpropylphenylbenzoxazol erhalten, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix}(4)\ C_3H_7\\(6)\ NH_2\\(1)\ CH_3\end{matrix}\!\!>C_6H<\begin{matrix}OH^{(3)}\\NH_{2(2)}\end{matrix} + 2CHO.C_6H_5 = C_6H_5CH_2.\begin{matrix}C_3H_7\\NH\\CH_3\end{matrix}\!\!>C_6H<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$$

$$+ 2H_2O.$$

Die Reaction ähnelt der Aldehydinbildung aus aromatischen o-Diamine und Aldehyden.

Die hydroxylirten Verbindungen entstehen durch Einwirkung v $COCl_2$ oder Chlorkohlensäureester auf Amidophenole, ihre Lactimäther analoger Weise aus Imidokohlensäureester und HCl-o-Amidophenolen; d Lactamäther werden aus den freien Oxyverbindungen durch Alkali und Alky jodide gebildet.

Die Reactionen entsprechen den Gleichungen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + COCl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.OH + 2HCl$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\,.\,HCl\\NH_2\end{matrix} + NH{=}C\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!>\!COC_2H_5 + NH_4Cl + C_2H_5OH$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\!>\!CO + NaOH + C_2H_5J = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\N(C_2H_5)\end{matrix}\!>\!CO + NaJ + H_2O.$$

Die Verbindungen können auch durch direkte innere Condensation geeigneter Producte erhalten werden. So entsteht Oxybenzoxazol aus Oxyphenylharnstoff unter NH_3-Abspaltung und aus Oxyphenylurethan entsprechend der Formelgleichung:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\NH\,.\,CO\,.\,OC_2H_5\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\!>\!CO + C_2H_5OH.$$

In gleicher Weise wird die der Lactamform entsprechende Acetylverbindung $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\N(C_2H_3O)\end{matrix}\!>\!CO$ aus Aethylacetamidophenolcarbonat

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\,.\,CO\,.\,OC_2H_5\\NH\,.\,C_2H_3O\end{matrix}$$

erhalten.

Die Hydrosulfide entstehen in ganz ähnlicher Weise. Sie bilden sich aus o-Amidophenolen beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff oder $CSCl_2$, z. B.:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + CS_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\!>\!CS + H_2S$$

oder von salzsaurem o-Amidophenolen mit xanthogensaurem Kali:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\!.HCl + C_2H_5O\,.\,CS\,.\,SK = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\!>\!CS + H_2S + KCl + C_2H_5OH$$

und durch innere Condensation, wie z. B. Thiobenzoxazol aus Oxyphenylharnstoff gebildet wird:

$$OH\,.\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,CS\,.\,NH_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!>\!C\,.\,SH + NH_3.$$

Die Amidoverbindung $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!>\!C\,.\,NH_2$ wird aus Oxyphenylthioharnstoff durch HgO erhalten, entsprechend der Gleichung

$$OH\,.\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,CS\,.\,NH_2 + HgO = HgS + H_2O + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!>\!C\,.\,NH_2.$$

Substituirte Amidoverbindungen der Lactimform entstehen aus den Hydrosulfiden beim Erhitzen mit primären und secundären Anilinen, z. B.:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!>\!C\,.\,SH + NH_2\,.\,C_6H_5 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!>\!C\,.\,NH\,.\,C_6H_5 + H_2S.$$

Eine der Lactamform entsprechende Verbindung ist aus Oxybenzoxazol beim Erhitzen mit Anilin auf 200—210° erhalten worden.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\!>\!CO + NH_2C_6H_5 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\!>\!C{=}NC_6H_5 + H_2O.$$

Die entsprechende Aethylverbindung entsteht in ganz analoger Weise aus α-Aethyloxybenzoxazol durch Erhitzen mit Anilin und Bleioxyd auf 210°

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\N(C_2H_5)\end{matrix}\!>\!CO + NH_2C_6H_5 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\N(C_2H_5)\end{matrix}\!>\!C{=}NC_6H_5 + H_2O.$$

Eine Reaction, welche die Bildung von Thio- und substituirten Amidobenzoxazolen vereinigt, besteht in der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Orthooxyazoverbindungen und die Hydrazone von Orthochinonen, z. B.

[illegible] $\begin{matrix} -OH \\ -N:N.C_6H_5 \end{matrix}$ und Phenanthrenchinonphenyl-

[illegible] Jacobsen Ber. 21, 414; über die Constitution

[illegible] 16, 2863; 20, 2903; 21, 414; 22, 3234 etc.).

[illegible] sich beim Erhitzen der Componenten in Röhren

[illegible] vermuthlich in folgender Weise:

[illegible] $\begin{matrix} OH \\ N:NC_6H_5 \end{matrix}$ reagirt in erster Phase mit CS_2 unter

[illegible] $\begin{matrix} OH \\ N:CS \end{matrix}$:

$$[illegible] + CS_2 = C_7H_6 < \begin{matrix} OH \\ N:CS \end{matrix} + C_6H_5NS.$$

[illegible] lagert sich sofort in das entsprechende Thio-

[illegible] SH um, welches zum Theil unverändert bleibt, zum

[illegible] abgespaltenen Rest SNC_6H_5 unter Abscheidung

[illegible] Phenylamidokresoxazol in Reaction tritt:

$$[illegible] + SNC_6H_5 = C_6H_4 < \begin{matrix} O \\ N \end{matrix} > C.NHC_6H_5 + S_2.$$

[illegible] 2—3 Theile Thio- und 5 Theile Amidoverbindung.

[illegible] entstehen aus den o-Amidothiophenolen beim Er-

[illegible] oder Anhydriden der organischen Säuren in analoger

[illegible]

$$[illegible] \begin{matrix} SH \\ NH_2 \end{matrix} + H.COOH = C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} > CH + 2H_2O,$$

$$[illegible] \begin{matrix} SH \\ NH_2 \end{matrix} + XCOOH = C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} > CX + 2H_2O,$$

[illegible] von Thioaniliden mit einer alkalischen Lösung von

[illegible] (Jacobson Ber. 19, 1069) und durch Kochen der Säure-

[illegible]

[illegible] und Säureanilide reagiren hierbei vermuthlich in den tauto-

[illegible] wie $C_6H_5 \begin{matrix} N \\ OH \end{matrix} > CR$ und $C_6H_5 \begin{matrix} N \\ SH \end{matrix} > CR$.

[illegible] der Benzthiazole entspricht daher den Gleichungen:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} H \\ N \end{matrix} \overset{HS}{\text{———}} > CR + O = C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} > CR + H_2O$$

$$\text{und } C_6H_4 < \begin{matrix} H \\ N \end{matrix} \overset{HO}{\text{———}} > CR + S = C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} > CR + H_2O.$$

[illegible] Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} > C.CH_3$ ist auch aus o-Amidophenol durch

[illegible] von Acetaldehyd oder Acetonitril gewonnen worden.

[illegible] Chlorid der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} > CCl$ entsteht aus Phenylsenföl durch

[illegible] dasselbe geht durch nascirenden Wasserstoff in Benzthiazol, durch

[illegible] mit Alkohol in Oxybenzthiazol $C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} > C.OH$, durch Ammoniak

in das Amid $C_6H_4<^{S}_{N}>C.NH_2$ durch NaSH in die Thioverbindung $C_6H_4<^{S}_{N}>C.SH$ über.

Die Hydroxylverbindung wird auch analog der Bildungsweise der Oxybenzoxazole aus o-Amidophenylmercaptan durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther gewonnen; ihre Aethylverbindung $C_6H_4<^{S}_{N}>C.OC_2H_5$ entsteht durch Oxydation von Phenylthiourethan mit alkalischem Ferricyankalium: $C_6H_5NH.CS.OC_2H_5 + O = C_6H_4<^{S}_{N}>C.OC_2H_5 + H_2O$.

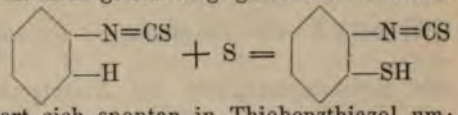
Thiohydrüre wie $C_6H_4<^{S}_{N}>C.SH$ entstehen aus den o-Amidophenolen und den Disulfüren derselben durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff:

$$C_6H_4<^{SH}_{NH_2} + CS_2 = C_6H_4<^{S}_{N}>C.SH + H_2S.$$

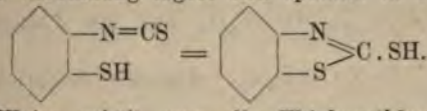
Ferner ist Thiobenzthiazol $C_6H_4<^{S}_{N}>C.SH$ durch Erhitzen von Azobenzol $C_6H_5N{=}NC_6H_5$ mit Schwefelkohlenstoff auf 260 —270° erhalten worden. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5.N:N.C_6H_5 + 2CS_2 = C_6H_5NCS + S_2.$$

Das gebildete Senföl reagirt mit dem gleichzeitig gebildeten Schwefel wahrscheinlich in folgender Weise:



und die entstandene Verbindung lagert sich spontan in Thiobenzthiazol um:



In gleicher Weise erhält man die Thiobenzthiazole auch aus den aromatischen Senfölen durch Erhitzen mit S in Röhren auf 250—260°. So sind aus α- und β-Naphtylsenföl die entsprechenden Thiazole erhalten worden: $C_{10}H_7N{=}CS + S = C_{10}H_6<^{S}_{N}>C.SH$ (Jacobson, Frankenbacher Ber. 24, 1400). Aehnlich entsteht Phenylamidobenzthiazol beim Erhitzen von Phenylsenföl (2 Mol.) und Azobenzol (1 Mol.). (Ber. 24, 1410, Jacobson, Frankenbacher.) $2C_6H_5NCS + C_6H_5N:NC_6H_5 = 2C_6H_4<^{S}_{N}>C.NHC_6H_5$.

Die Benzoxazole wie

$$C_6H_4<^{O}_{N}>CH;\ C_6H_4<^{O}_{N}>CCH_3,\ C_6H_4<^{O}_{N}>C.C_6H_5$$

und die Homologen derselben sind gut charakterisirte Verbindungen. Die meisten der bekannten Oxazole sind fest und krystallinisch; nur einige in der CH-Gruppe des Condensationskerns methylirte Producte wie

$$C_6H_4<^{O}_{N}>C.CH_3;\ C_7H_6<^{O}_{N}>C.CH_3;\ C_{10}H_6<^{O}_{N}>C.CH_3$$

sind flüssig.

Die Körper schmelzen unzersetzt; der weitaus grösste Theil der-

derselben kann unzersetzt destillirt werden; einige Abkömmlinge hoch siedender Kohlenwasserstoffe, wie die vom Phenanthren abgeleiteten und die Derivate des Anthrachinons und Chrysochinons sind nicht mehr destillationsfähig, können aber, ohne Zersetzung zu erleiden, sublimirt werden. Die Verbindungen sind in Wasser sehr wenig löslich; sie lösen sich meist ziemlich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Die Oxazole besitzen schwach basischen Charakter. Sie lösen sich in Mineralsäuren (einige nur in den concentrirten Flüssigkeiten); diese Lösungen zersetzen sich jedoch schon beim Verdunsten oder Erwärmen unter Abscheidung der freien Oxazole.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure werden die Oxazole (die vom Alizarin und Phenanthren abgeleiteten erst bei 180—250° in das entsprechende o-Amidophenol und die componirende Säure zersetzt; z. B.

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.CH_3 + 2H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + CH_3CO_2H.$$

Oxybenzoxazol und die meisten seiner Derivate sind feste krystallinische Körper. Durch Erhitzen mit Ammoniak auf 160° wird die Stammform unter Abscheidung von o-Amidophenol zersetzt. Die Verbindung zeigt den den Constitutionsformeln $C_6H_4<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>CO$ und $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>COH$ entsprechenden tautomeren Charakter, scheint jedoch vorzugsweise der ersten Formel entsprechend zu reagiren. So liefert sie bei der Einwirkung von Alkali und Alkyljodiden die Lactamäther der allgemeinen Form $C_6H_4<\begin{matrix}O\\NR'\end{matrix}>CO$, mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N(C_2H_3O)\end{matrix}>CO$, mit Anilin das Imid $C_6H_4<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>C{=}NC_6H_5$ und mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>C{=}N.NHC_6H_5$, dagegen entspricht die Löslichkeit des Oxybenzoxazols in Alkalien und die leichte Umwandlung der Lactimäther (wie $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.OC_2H_5$) in Oxybenzoxazol der zweiten Formel.

Die sauren Eigenschaften des Oxybenzoxazols verschwinden in den Aethern. Die Lactamverbindung $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N(C_2H_5)\end{matrix}>CO$ besitzt (ebenso wie das Chlorid $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>CCl$) schwach basische Eigenschaften und bildet mit concentrirten Mineralsäuren Salze, die durch Wasser zerlegt werden. Beim Erhitzen mit concentrirter HCl zerfällt sie in CO_2 und Alkyl-o-amidophenol. Die Lactimäther sind weit weniger beständig; sie werden schon durch schwaches Erwärmen mit concentrirter Salzsäure gespalten. Bei der Zersetzung findet indess keine Trennung der Glieder des Condensationsrings statt. Als Producte entstehen Alkylchloride und Oxybenzoxazol.

Thiobenzoxazol und seine Homologen zeigen durch die Bildung zweier isomerer Reihen von Derivaten ebenfalls den durch die Formeln $R''<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.SH$ uud $R''<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>CS$ ausgedrückten tautomeren Charakter. Die

der freien Verbindungen entsprechen indess fast ausschliesslich die Formel. Thiobenzoxazol ist in Alkalien löslich, die alkalischen Lösungen liefern mit Alkyljodiden Lactimäther wie $C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}C.S.C_2H_5$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht die Verbindung in $C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}C.SC_2H_3O$, mit Anilin und substituirten Anilinen in Anilidooxaxole $C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}C.NHC_6H_5$, durch PCl_5 in das Chlorid $C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}C.Cl$ über. Die Oxydation der alkalischen Lösungen mit Jod und Ferricyankalium führt zu Disulfüren, deren einfachster Repräsentant die Verbindung $C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}C.S.S.C<\overset{O}{\underset{N}{>}}C_6H_4$ ist. (Nur das Thio-m-toluoxazol liefert kein Disulfür.) Diese Disulfüre werden durch Kochen mit alkoholischem Kali unter Rückbildung der Thiooxazole reducirt (Ber. 22, 3239).

Die Thioxazole werden durch längeres Erhitzen mit Salzsäure auf 150 bis 180° in H_2S, Kohlensäure und das salzsaure Salz des entsprechenden o-Amidophenols zerlegt. $C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}C.SH + 2H_2O = C_6H_4<\overset{OH}{\underset{NH_2}{}} + H_2S + CO_2$. Ebenso wird Thiobenzoxazol durch Erhitzen mit NH_3 auf 200° gespalten unter Bildung von o-Amidophenol, H_2S und CO_2.

Die durch Substitution des Wasserstoffatoms der Hydrosulfidgruppe entstehenden Verbindungen, von denen gegenwärtig die Körper $C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}CSC_2H_5$ und $C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}CSC_2H_3O$ bekannt sind, verlieren durch den Eintritt des Substituenten ihren sauren Charakter. Die äthylirte Verbindung zeigt sogar schwach basische Eigenschaften, bildet mit concentrirter Salzsäure ein unbeständiges Salz und mit Platinchlorid eine Doppelverbindung, die durch Wasser zerlegt wird.

Amidobenzoxazol und die meisten seiner Derivate sind feste krystallinische Verbindungen. Die Tautomerie der Stammform, die den Formeln $C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}C.NH_2$ und $C_6H_4<\overset{O}{\underset{NH}{>}}C=NH$ entsprechen würde, ist bisher nicht durch eingehendere Studien bewiesen worden, wird aber durch die Existenz zweier isomeren Reihen von Derivaten der Formeln $C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}C.NHR'$ und $C_6H_4<\overset{O}{\underset{NH}{>}}C=NR'$ wahrscheinlich gemacht.

Amidobenzoxazol besitzt deutlich basische Eigenschaften. Es verbindet sich mit Salzsäure und bildet ein Platindoppelsalz.

In den Anilidoverbindungen, wie

$C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}C.NHC_6H_5$, $C_7H_6<\overset{O}{\underset{N}{>}}C.NHC_6H_5$, $C_6H_4<\overset{O}{\underset{N}{>}}C.N<\overset{CH_3}{\underset{C_6H_5}{}}$

ist der basische Charakter durch den Einfluss des negativen Substituenten erheblich abgeschwächt.

Die Verbindungen lösen sich nur in concentrirten und kochenden verdünnten Mineralsäuren, scheiden sich aber beim Verdünnen bezw. Abkühlen dieser Lösungen unverändert ab. Aus den alkoholischen Lösungen werden schwer lösliche Pikrate gewonnen.

Beim Erhitzen der Verbindungen mit Salzsäure auf 180—190° werden sie in das entsprechende o-Amidophenol, CO_2 und Anilin (Methylanilin) zerlegt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.NHC_6H_5 + 2H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + CO_2 + C_6H_5NH_2.$$

Eine ähnliche Zersetzung tritt auch beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 190—195° ein.

Von den isomeren Imidoverbindnngen bildet $C_6H_4<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>C{=}NC_6H_5$ eine krystallinische, unter Zersetzung schmelzende Masse. Der Körper ist indifferent, und löst sich daher weder in Alkalien noch in Säuren. Die homologe Aethylverbindung $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N(C_2H_5)\end{matrix}>C{=}NC_6H_5$ bildet ein mit Wasserdampf flüssiges Oel, das ein zerfliessliches salzsaures Salz und ein schwer lösliches Platindoppelsalz liefert.

Von den Thiazolen wie

$$C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>CH;\ C_7H_6<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.C_6H_5,\ C_{10}H_6<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.CH_3$$

sind diejenigen, welche im Condensationsring die nicht substituirte Gruppe CH oder an Stelle des H-Atoms derselben einen rein aliphatischen Substituenten tragen (mit Ausnahme der β-Naphtylverbindung), flüssig; die übrigen Verbindungen dieser Reihe sind meist feste krystallinische Körper. Die Thiazole können unzersetzt destillirt oder sublimirt werden. Sie sind in Wasser vollständig unlöslich; eine Reihe von ihnen zeichnet sich durch charakteristischen Geruch aus (einige der höheren angenehm aromatisch, die niederen Glieder pyridinartig).

Die Verbindungen zeigen das chemische Verhalten schwacher Basen. Ihre Basicität ist abhängig von den Substituenten der CH-Gruppe des Condensationskerns und denen des Benzolringes. Die im Benzolkern nicht substituirten Thiazole, welche die freie Methenylgruppe oder an Stelle des H-Atoms desselben einen aliphatischen Substituenten enthalten, lösen sich sowohl in concentrirten wie in verdünnten Mineralsäuren; die auf diese Weise entstehenden Salze sind jedoch sehr unbeständig; sie können nicht im festen Zustand isolirt werden, auch werden sie beim Einleiten von Wasserdampf in die Lösungen zersetzt, unter Abscheidung der mit dem Dampfe überdestillirenden Basen. Tritt an Stelle des Wasserstofffatoms der Methenylgruppe ein aromatischer Rest, so wird die Basicität abgeschwächt. Die entstehenden Verbindungen lösen sich nicht mehr in verdünnten, sondern nur noch in concentrirten Mineralsäuren (zuweilen nur in der Wärme, aus den Lösungen scheiden sich beim Erkalten die sehr unbeständigen Salze [? vgl. Hofmann Ber. 20, 1798] aus). Diese Lösungen werden durch Wasser vollständig zersetzt unter Abscheidung der freien Basen. Von einer Reihe von Thiazolen sind Platinchlorid- und Goldchloriddoppelsalze gewonnen worden.

Der Eintritt negativer Substituenten in den Benzolkern setzt ebenfalls den basischen Charakter der Verbindungen herab.

Alle Thiazole werden durch Schmelzen mit Kali (nicht durch Säuren) in ihre Componenten zerlegt. Beispielsweise zerfällt Phenylbenzthiazol in o-Amidothiophenol und Benzoësäure entspr. der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}SH\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5CO_2H.$$

Oxybenzthiazol (Oxyphenylsenföl) und die zur Zeit bekannten Derivate desselben sind feste krystallinische Körper. Tautomerieerscheinungen wurden hier ebensowenig wie bei den Thio- und Amidoverbindungen beobachtet [illegible]. Die Reactionen der Verbindungen werden durch die Annahme der einheitlichen Formeln $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.OH$; $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.SH$ und $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.NH_2$ genügend erklärt.

Oxybenzthiazol besitzt schwach saure Eigenschaften. Es löst sich in verdünnten Alkalien und in sehr viel Ammoniak klar auf; beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösungen werden die entstandenen salzartigen Verbindungen unter Abscheidung des freien Oxybenzthiazols zersetzt.

Wird die Hydroxylgruppe durch Alkyle substituirt, wie in dem Aethyläther $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.OC_2H_5$, so nimmt die entstehende Verbindung wieder den schwach basischen Charakter der einfachen Thiazole an. Sie löst sich dementsprechend in concentrirten Mineralsäuren und wird aus diesen Lösungen durch Wasser ausgefällt. Oxybenzthiazol und sein Aethyläther werden durch Erhitzen mit concentrirtem NH_3 auf 120° unter Abscheidung von o-Amidophenylmercaptan zerlegt.

Besitzt der Substituent der Hydroxlgruppe negativen Charakter, wie im Acetat $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.OC_2H_3O$, so verschwinden sowohl die sauren als auch die basischen Eigenschaften; die Verbindung ist indifferent.

Die Thioverbindungen wie $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.SH$; $\left(C_{10}H_6<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.SH\right)$ und ihre Aether wie $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.S.CH_3$ sind ebenfalls krystallinische in Wasser unlösliche Körper.

Die freien Thiothiazole (welche die nicht substituirte Gruppe—SH enthalten) besitzen ausgeprägt sauren Charakter; sie zerlegen kohlensaure Salze unter Abscheidung von CO_2 und lösen sich in verdünnten kohlensauren Alkalien unter Bildung leicht löslicher Alkalisalze. Aus diesen Lösungen werden sie durch Mineralsäuren abgeschieden.

Ihre alkoholischen Lösungen liefern mit Silbernitrat, Bleiacetat und Quecksilberchlorid schwer lösliche Niederschläge.

Aus den alkalischen Lösungen werden durch Zusatz von Ferricyankalium, aus dem eisessigsauren durch Kaliumbichromat schwer lösliche Disulfüre wie $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.S.S.C<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C_6H_4$ gewonnen.

Beim Eintritt von substituirenden Alkylen in die Hydrosulfid-Gruppe schlägt der saure Charakter der Verbindungen in einen schwach basischen um.

Die in Alkalien unlöslichen Aether, wie $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.SCH_3$ lösen sich in concentrirten Mineralsäuren und werden aus diesen Lösungen durch

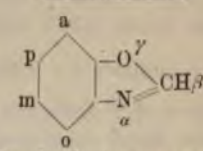
Wasser in freiem Zustande abgeschieden; auch die Platinchloriddoppelsalze werden durch Wasser angegriffen.

Die Amido- und Anilidoverbindung

$$C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C\,.\,NH_2 \quad \text{und} \quad C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C\,.\,NHC_6H_5$$

sind feste krystallinische Verbindungen, von schwach basischem Charakter; sie lösen sich in starken Mineralsäuren zu Salzen, die aus den Lösungen in krystallisirtem Zustand gewonnen werden können, an der Luft aber unter Säureverlust sich freiwillig zersetzen. Die Platin- oder Goldchloriddoppelsalze sind gegen Wasser und Luft beständig; auch bilden die Verbindungen gut krystallisirende beständige Pikrate.

Der Eintritt einer Nitrogruppe in den Benzolkern schwächt den basischen Charakter der Verbindungen ab.



Benzoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>CH$. Durch Kochen von o-Amidophenol mit Ameisensäure (Ladenburg Ber. 10, 1124). Prismen. Schmp. 30,5°. Sdp. 182,5°.

β-Chlorbenzoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.Cl$. Aus $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.SH$ und $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N(CH_3)\end{matrix}>CS$ durch PCl_5 (Seidel J. pr. (2) 43, 454, 456). In der Kälte erstarrendes Oel. Sdp. 201—202°. Schmp. 7°.

Methylbenzoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.CH_3$. Aus o-Amidophenol und Essigsäureanhydrid (Ladenburg Ber. 10, 1124). Flüssig. Sdp. 200—201°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Anhydroamidophenolacetessigester $C_6H_4<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>C(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$. Durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Acetessigester (Hantzsch Ber. 16, 1949). Dicke Prismen. Schmp. 107—108°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich. Besitzt schwach saure Eigenschaften.

Phenylbenzoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus o-Amidophenol und Benzoylchlorid, durch Destillation von o-Amidophenol mit Phtalsäureanhydrid (Ladenburg Ber. 9, 1526); aus o-Nitrophenylbenzoat durch Sn und HCl (Hübner Ann. 210, 384). Farblose Blätter. Schmp. 103°. Sdp. 314—317°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Löslich in verdünnter H_2SO_4.

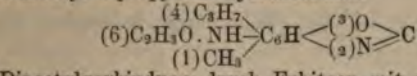
Dinitrophenylbenzoxazol $C_6H_5C<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C_6H_2(NO_2)_2$. Aus Benzoyldinitro-o-amidophenol mit $POCl_3$ auf 130°, oder durch Einwirkung von starker HNO_3 auf Pikramidobenzoat $C_6H_5O_2.C_6H_2(NO_2).NH_2$. Kleine Blätter. Schmp. 218—219°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, schwer in Alkohol.

a-Toluoxazol $C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>CH(N:O:CH_2 = 1:2:3)$. Durch Destillation von HCl-o-Amido-o-Kresol mit ameisensaurem Natrium (Hofmann, Miller Ber. 14, 570). Krystalle. Schmp. 38—39°. Sdp. 200°.

m-Toluoxazol $C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>CH.(N:CH_3:O = 1:3:6)$. Durch Kochen von HCl-m-Amidokresol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Hofmann, Miller Ber. 14, 572). Krystalle. Schmp. 45—46°.

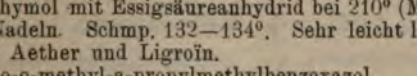
Methyl-m-Toluoxazol $C_6H_3(CH_3)<^{O}_{N}>C.CH_3$. Durch Kochen von HCl-m-Amidokresol mit überschüssigem Essiganhydrid und Natriumacetat (Nölting, Kohn Ber. 17, 361). Flüssig. Sdp. 218—219° (748 mm). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

m-Acetamido-o-methyl-a-propyl-methylbenzoxazol



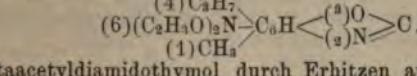
Aus der Diacetylverbindung durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure und aus Diamidothymol mit Essigsäureanhydrid bei 210° (Mazzara Gazz. chim. XX, 417). Weisse Nadeln. Schmp. 132—134°. Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol, wenig in Aether und Ligroïn.

m-Diacetamido-o-methyl-a-propylmethylbenzoxazol



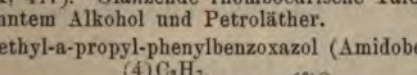
Aus Pentaacetyldiamidothymol durch Erhitzen auf 200—260° (Mazzara Gazz. chim. XX, 417). Glänzende rhomboëdrische Tafeln. Schmp. 92—94°. Löslich in verdünntem Alkohol und Petroläther.

m-Amido-o-Methyl-a-propyl-phenylbenzoxazol (Amidobenzenylamidothymol)



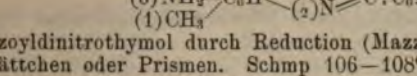
Aus Benzoyldinitrothymol durch Reduction (Mazzara Gazz. chim. XX, 140 ff.). Gelbe Blättchen oder Prismen. Schmp 106—108°. Löslich in Ligroïn.

m-Benzoylamido-o-methyl-a-propylphenylbenzoxazol



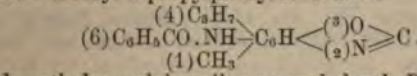
Aus Amidomethylpropylphenylbenzoxazol durch Benzoylchlorid (Mazzara Gazz. chim. XX, 140). Weisse Nädelchen. Schmp. 174—175°. Schwer löslich in Alkohol.

m-Benzylamido-o-methyl-a-propylphenylbenzoxazol



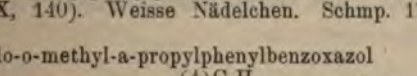
Durch 10stündiges Erhitzen von HCl-Diamidothymol mit Benzaldehyd auf 100—130°, auch aus Benzylamidothymol durch Erhitzen mit Benzylchlorid auf 120—130° (Mazzara, Leonardi Gazz. chim. XXI, 251). Lange seideglänzende Nadeln. Schmp. 152°. Leicht löslich in Ligroïn und Benzol.

m-Acetylamido-a-methyl-o-propylmethylbenzoxazol

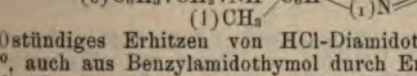


Aus Diamidocarvacrol und Essigsäureanhydrid bei 210° (Mazzara Gazz. chim. XX, 417). Gelbliche Nädelchen. Schmp. 190—192°. Löslich in verdünntem Alkohol.

m-Diacetamido-a-methyl-o-propylmethylbenzoxazol



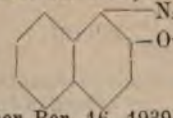
Aus der Monoacetylverbindung durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 180—190° (Mazzara, Plancher Gazz. chim XXI, 2, 155). Täfelchen. Schmp. 123 bis 125°. Löslich in Alkohol.

m-Amido-a-methyl-o-propylphenylbenzoxazol 

(Amidobenzenylamidocarvacrol). Aus Benzoyldinitrocarvacrol durch energische

Reduction (Mazzara Gazz. chim. XX, 183). Violette Prismen. Erweicht bei 125°, schmilzt bei 130—132°. Löslich in Alkohol.

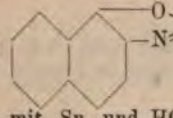
Dimethyl-dibenzoxazol $CH_3.C\begin{matrix}O(4)\\N(3)\end{matrix}>C_6H_3-C_6H_3<\begin{matrix}(4)O\\(3)N\end{matrix}>C.CH_3$ (Diäthenyldiamidodiphenyl). Aus Tetracetyldiamidodiphenol durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (Kunze Ber. 21, 3332). Farblose Prismen. Schmp. 193°.

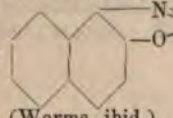
Methyl-naphtoxazol  $C.CH_3$. Durch Sublimiren von Acetamidonaphtol (Böttcher Ber. 16, 1939). Oel. Riecht anisartig.

(α)-Amido-(β)-nitro-β-methylnaphtoxazol $\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}N\\O\end{matrix}>C.CH_3$. Aus Nitrotriacetyldiamidonaphtol durch Auflösen in rauchender HCl und Zersetzen des Products mit Wasser (Meerson, Ber. 21, 1198). Scharlachrothe Verbindung, etwas löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

(α)-Oxy (β)-nitro-β-methylnaphtoxazol $\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}N\\O\end{matrix}>C.CH_3$. Aus der Amidoverbindung durch Kochen mit verdünnter KHO (Meerson Ber. 21, 1198). Feine, braune Nadeln. Schmp. 163°.

Phenylnaphtoxazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Drei Isomere:

a)  $C.C_6H_5$. Aus β-Nitroso-α-naphtolbenzoat durch Reduction mit Sn und HCl (Worms Ber. 15, 1846). Kleine Nadeln. Schmp. 122°. Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und Ligroïn.

b)  $C.C_6H_5$. Aus Nitroso-β-naphtolbenzoat durch Sn und HCl (Worms ibid.). Sublimirt in langen Nadeln. Schmp. 120°. Leicht löslich in Alkohol.

c) Durch Sublimation von α-Benzoylamido-β-Naphtol (Böttcher Ber. 16, 1937). Nadeln. Schmp. 136°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in starken Mineralsäuren und wird aus den Lösungen durch Wasser gefällt. Vielleicht mit b) identisch.

Methyl-acetylalizarinoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H(C_2H_3O)<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.CH_3$. Aus o-Amidoalizarin und Essigsäureanhydrid (Römer Ber. 18, 1666). Gelbbraune Krystalle. Schmp. 238—240°. Löslich in Benzol. Unzersetzt sublimirbar.

Phenylbenzoylalizarinoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H(C_7H_5O)<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus o-Amidoalizarin und Benzoylchlorid (Römer Ber. 18, 1669). Graue Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt in Nadeln. Fast unlöslich.

Phenylphenanthroxazol $C_{14}H_8<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Phenthrenchinon, Benzaldehyd und NH_3 (Japp Chem. Soc. 37, 668; Japp, Wilcock Chem. Soc. 39, 225). Farblose Nadeln. Schmp. 202°. Fast unzersetzt sublimirbar. Leicht löslich in Benzol und CS_2.

Propylphenylphenanthroxazol $C_{14}H_8<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.C_6H_4.C_3H_7$. Aus Phenanthrenchinon, Cuminaldehyd und NH_3 (Japp, Wilcock Chem. Soc. 39, 225 ff.). Nadeln. Schmp. 186°. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroïn.

Methoxyphenylphenanthroxazol $C_{14}H_8<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.C_6H_4.OCH_3$. Aus Salicylaldehydmethyläther, Phenanthrenchinon und NH_3 (Japp, Streatfeild Chem. Soc. 41, 146 ff.). Nadeln. Schmp. 144—145,5°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

Phenylchrysoxazol $C_{18}H_{10}<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Chrysochinon, Benzaldehyd und NH_3 (ibid.). Nadeln. Schmp. 259—265°. Unlöslich in Alkohol.

Cinnamylphenanthroxazol $C_{14}H_8<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.CH:CH.C_6H_5$. Aus Phenanthrenchinon, Zimmtaldehyd und NH_3 (Wadsworth Chem. Soc. 1890, I, 12). Schmp. 171—172°.

β-Oxybenzoxazol (Carbamidophenol) $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.OH=C_6H_4<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>CO$. Durch Erhitzen von Oxyphenylharnstoff (Kalckhoff Ber. 16, 1828); durch Destillation von Oxyphenylurethan $OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$ (Groenvik Bull. 25, 177). Durch Destillation von Aethyl-o-amidophenylcarbonat $C_2H_5.O.CO_2.C_6H_4.NH_2$ (Bender Ber. 19, 2269, 2951); durch Schmelzen von HCl-o-Amidophenol mit Harnstoff und aus seinem Aethyläther $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.OC_2H_5$ durch concentrirte Salzsäure (Sandmeyer Ber. 19, 2656); durch Einwirkung von $COCl_2$ in Benzol oder $CHCl_3$ auf o-Amidophenol (Chelmicki Ber. 20, 177). Durch Erhitzen von o-Oxydiphenylharnstoff $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH.CO.NHC_6H_5\end{matrix}$ über seinen Schmelzpunkt oder durch Kochen mit Alkali (Leuckart J. pr. (2) 41, 327). Glänzende, platte Nadeln oder Blätter, die nach einiger Zeit in kleine Nädelchen zerfallen. Schmp. 137—138° (141—142° L.). Leicht löslich in Alkohol und Alkalien, schwerer in Aether. Mit PCl_5 entsteht Chloroxybenzoxazol $C_6H_3Cl<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>CO$; durch Brom ein in Blättern krystallisirendes, wasserlösliches, bei 196° schmelzendes Bromderivat $C_7H_4BrNO_2$.

Nitroderivat $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>CO$. Aus Oxybenzoxazol und HNO_3. (Bender). Lange, gelbe Nadeln. Schmp. 265. Löslich in Wasser.

Isomeres Nitroderivat $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>CO$. Aus Oxybenzoxazol durch Erwärmen mit concentrirter HNO_3 (Chelmicki J. pr. (2) 42, 441). Lange, gelbe Nadeln. Schmp. 240—241°.

Phenylhydrazinderivat $C_6H_4<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>C:N_2HC_6H_5$. Gelbe Nädelchen. Schmp. 280°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

β-Aethyloxybenzoxazol (Lactimäther) $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.OC_2H_5$. Aus Imidokohlensäureäther und HCl-o-Amidophenol (Sandmeyer Ber. 19, 2655). Flüssig. Sdp. 225 bis 230°. Unlöslich in NaOH.

α-Aethyloxybenzoxazol (Lactamäther) $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N(C_2H_5)\end{matrix}>CO$. Durch Kochen von Oxybenzoxazol mit Alkohol, Kali und Aethyljodid (Bender Ber. 19, 2269, 2952). Krystalle. Schmp. 29°. Sdp. 300°.

α-Acetyloxybenzoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N(C_2H_3O)\end{matrix}>CO$. Aus Oxycarbamidophenol und Essigsäureanhydrid (Kalckhoff Ber. 16, 1828). Durch Erhitzen von Aethylacetamidophenolcarbonat $C_2H_5O.CO.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ auf 240° (Bender Ber. 19, 2269). Blättchen. Schmp. 95° (K.), 97—98° (B.). Unlöslich in Wasser und Alkalien; löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Dichloroxybenzoxazol $C_6H_3Cl<\begin{matrix}O\\NCl\end{matrix}>CO$. Aus Oxybenzoxazol durch Chlorkalklösung

Reduction (Mazzara Gaz. [illegible] Unlöslich in Wasser. Giebt
125°, schmilzt bei 130—13[illegible]

Dimethyl-dibenzoxazol CH_3 [illegible] $C_6H_3Cl\langle{}^{O}_{NH}\rangle CO$.

midodiphenyl). Aus Te[illegible] -Chlorbenzoxazol und Phenol
punkt (Kunze Ber. 21, [illegible] Sp. 110°.

Methyl-naphtoxazol [illegible] $H_2(OH)\langle{}^{O}_{NH}\rangle CO$. Aus Oxybenz-
[illegible] Nencki M. 11, 253—259).
naphtol (Böttcher [illegible] 250°, schwärzt sich bei 265°. Lös-
[illegible] wässerigen Alkalien.

(α)-Amido-(β)-nitro[illegible] $\langle{}^{O}_{N}\rangle C.SH$ (Oxyphenylsenföl, Thiocarba-
triacetyldiamido[illegible] [illegible]phenol mit CS_2 (Dünner Ber. 9, 465)
Products mit W[illegible] durch Erhitzen von o-Oxyphenyl-
löslich in koch[illegible] Bendix Ber. 11, 2263); durch Behandeln
(α)-Oxy (β)-nitro[illegible] [illegible] und xanthogensaurem Kali mit
verbindung [illegible] o-Oxyphenylallylthioharnstoff durch Er-
Feine, brau[illegible] J. pr. (2) 42, 442). Breite Nadeln.
Phenylnaphto[illegible] Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether

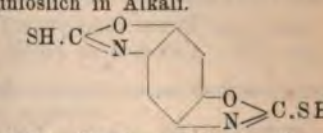
a) [illegible] Aus dem Thiooxazol durch NaOH und
[illegible] Blättchen. Schmp. 110°. Leicht löslich
[illegible]

mit [illegible] Aus Thiobenzoxazol und Essigsäureanhydrid
Sub[illegible] Grosse durchsichtige Tafeln. Schmp. 120°.
in [illegible] leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

b) [illegible] CS. Aus Methyl-o-amidophenol und Thio-
[illegible] 42, 452). Farblose Nadeln. Schmp. 128°.
[illegible] Unlöslich in Wasser und verd. NaOH, lös-
[illegible]

[illegible] CS. Aus Aethyl-o-amidophenol und Thio-
[illegible] 42, 449). Nadeln. Schmp. 112°. Siedet
[illegible] Unlöslich in Wasser und NaOH, löslich in Alkohol,

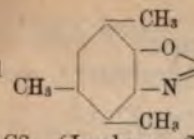
M[illegible] $C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle C.SC_2H_5$. Aus Thiobenzoxazol mit
[illegible] J. pr. (2) 42, 444). In der Kälte erstarrendes
[illegible] Löslich in Aether, unlöslich in Alkali.



[illegible] Thiocarbodiamidoresorcin).

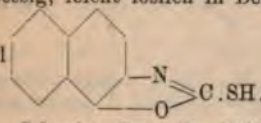
[illegible] Benzoldisazoresorcin und CS_2 (Jacobson, Schenke Ber. 22,
[illegible] gelblich-weisses Pulver. Schwärzt sich bei 250°, schmilzt
[illegible] bei 300°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Das
[illegible] siedendem Alkohol fast unlöslich.

[illegible] $\langle{}^{O}_{N}\rangle C.SH$. Durch Erhitzen von Benzolazo-p-kresol
[illegible] Schenke Ber. 22, 3225). Sternförmig gruppirte, mikro-
[illegible] Schmp. 216—217°; löslich in kaltem Alkohol und in er-
[illegible] und Benzol. Giebt kein Disulfür.

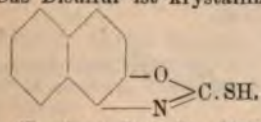


β-Thio-ψ-cumoxazol . Durch Erhitzen von Benzolazo-ps-cumenol mit CS_2 (Jacobson, Schenke Ber. 22, 3238). Farblose Nadeln. Schmp. 252—253°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Eisessig.

Disulfür $(CH_3)_3.C_6H<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.S.S.C<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C_6H(CH_3)_3$. Aus dem Na-Salz des Thiocumoxazols durch Jod (ibid.). Gelbe mikroskopische Prismen oder farblose prismatische Krystalle. Schmp. 150—151°. Fast unlöslich in Alkohol, leichter in heissem Eisessig, leicht löslich in Benzol und CS_2.



Thio-(β)-naphtoxazol . Aus β-Naphtochinonhydrazin und CS_2 (Jacobson, Schenke Ber. 22, 3241). Lange farblose Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 259—260°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol. Das Disulfür ist krystallinisch, schwer löslich in Alkohol.



Thio(α)naphtoxazol . Aus Benzolazo-β-naphtol durch Erhitzen mit CS_2 (Jacobson Ber. 21, 415). Lange farblose Nadeln. Schmp. 248 bis 249°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heissem Eisessig, fast unlöslich in Benzol.

Disulfür $C_{10}H_6<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.S.S.C<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C_{10}H_6$. Aus dem Natriumsalz des Naphtoxazols durch Jod (Jacobson Ber. 21, 419). Mikroskopische, büschelförmig angeordnete Nädelchen oder quadratische Blättchen. Fast unlöslich in heissem Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig.

Thiophenanthroxazol $\begin{matrix}C_6H_4-C-O\\C_6H_4-C-N\end{matrix}>C.SH$. Aus Phenanthrenchinonphenylhydrazon und CS_2 (Jacobson, Schenke Ber. 22, 3242). Amorphes farbloses Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

β-Amidobenzoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.NH_2$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>C=NH$. Durch Kochen der Alkohol-Lösung von Oxyphenylthioharnstoff $OH.C_6H_4.NH.CS.NH_2$ mit gelbem Quecksilberoxyd (Bendix Ber. 11, 2264). Grosse Tafeln. Schmp. 129—130°. In Wasser, Alkohol und Aether löslich. Unlöslich in kalter NaOH. Verbindet sich mit HCl.

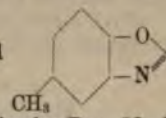
β-Phenylamidobenzoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.NHC_6H_5$. Durch Kochen von Thiobenzoxazol mit Anilin und aus Oxyphenylthioharnstoff und Anilin (Kalckhoff Ber. 16, 1826). Lange Nadeln. Schmp. 173°. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, löslich in Säuren, wird den Lösungen durch Aether entzogen. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

β-Phenylmethylamidobenzoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.N(CH_3)C_6H_5$. Aus Thiobenzoxazol und Methylanilin (Kalckhoff Ber. 16, 1826). Fluorescirender Syrup. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und concentrirter HCl; die saure Lösung wird durch H_2O gefällt.

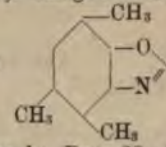
β-Phenylimidobenzoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>C=N.C_6H_5$. Aus Oxybenzoxazol durch Erhitzen mit Anilin auf 210—211°. (Chelmicki J. pr. (2) 42, 440). Weisse, spröde Nadeln. Schmilzt gegen 230° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

β-Phenylimido-α-äthylbenzoxazol $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N(C_2H_5)\end{matrix}>C{=}N.C_6H_5$. Aus α-Aethyl-β-oxybenzoxazol, Anilin und Bleioxyd bei 210° (Seidel J. pr. (2) 42, 450). Oel. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

Di-phenylamidobenzdioxazol $C_6H_5NH.C<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.NHC_6H_5$ (Carbanildiamidoresorcin). Aus symmetrischem Benzoldisazoresorcin und CS_2 neben der Thioverbindung (Jacobson, Schenke Ber. 22, 3240). Farbloses amorphes Pulver. Schmilzt unter völliger (bei 240° beginnender) Zersetzung bei 270°. Löslich in Eisessig.

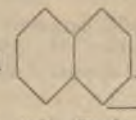
β-Phenylamido-m-toluoxazol  Aus Benzolazo-p-kresol und CS_2 (Jacobson, Schenke Ber. 22, 3237). Lange farblose Nadeln. Schmp. 205—206°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol.

Acetylverbindung $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.N(C_2H_3O)C_6H_5$. Aus dem vorstehenden und Essigsäureanhydrid (ibid.). Lange Nadeln. Schmp. 86—87°. Löslich in Alkohol.

β-Phenylamido-ps-cumoxazol  Aus Benzolazo-ps-cumenol und CS_2 (Jacobson, Schenke Ber 22, 3238). Farblose breite Nadeln oder Prismen. Schmp. 145°. Löslich in Alkohol und CS_2.

β-Phenylamido-(β)-naphtoxazol Aus β-Naphtochinonhydrazon und CS_2 (Jacobson, Schenke Ber. 22, 3241). Farblose Nädelchen. Schmp. 232—233°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Acetylverbindung $C_{10}H_6<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.N(C_2H_3O)C_6H_5$. Farblose schmale Tafeln. Schmp. 104—105°.

β-Phenylamido-(α)-naphtoxazol  Aus Benzolazo-β-naphtol und CS_2 (Jacobson Ber. 21, 419). Farblose kleine Nädelchen. Schmp. 167—168°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kochender HCl.

β-Phenylamidophenanthroxazol $\begin{matrix}C_6H_4-C-O\\C_6H_4-C-N\end{matrix}>C.NHC_6H_5$. Aus Phenanthrenchinonphenylhydrazon und CS_2 (Jacobson, Schenke Ber. 22, 3242). Gelbliche rosettenförmig angeordnete Nadeln. Schmp. 192—193°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Eisessig.

Acetylverbindung $C_{14}H_8<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C.N(C_2H_3O)C_6H_5$. Farblose Blättchen. Schmp. 163—164°.

Benzthiazol $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>CH$. Durch Kochen von o-Amidothiophenol mit Ameisensäure; aus HCl-Amidothiophenol und CNK; und durch Erhitzen von Form-

anilid mit S (Hofmann Ber. 13, 1224). Flüssig. Sdp. 230°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und CS_2.

Chlorid $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>CCl$. Durch Erhitzen von Phenylsenföl mit PCl_5 auf 160° (Hofmann Ber. 12, 1127). Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die bei 24° schmelzen. Sdp. 248°. Leicht löslich in Alkohol, wird aus der Lösung durch H_2O gefällt.

β-Methylbenzthiazol $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.CH_3$. Aus o-Amidophenol und Acetylchlorid bei 250° (Hofmann Ber. 13, 21). Aus Amidothiophenol durch Kochen mit Acetaldehyd oder durch Erhitzen mit Acetonitril auf 180° (Hofmann Ber. 13, 1236); aus Thioacetanilid durch alkoholisches Ferricyankalium (Jacobson Ber. 19, 1072). Flüssig. Sdp. 238°.

β-Oxymethylbenzthiazol $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.CH_2OH$. Durch Erwärmen von Amidothiophenol mit Chloressigsäure (Hofmann Ber. 13, 1234). Lange feine Nadeln. Schmp. 176°. Löslich in verdünnter NaOH, unlöslich in Säuren, Ammoniak und Wasser.

Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}>S$ (?). Durch 12stündiges Kochen von Dimethylanilin mit S (Möhlau, Krohn Ber. 21, 60). Farblose Prismen. Schmp. 88 bis 89°. Siedet unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren.

Phtalon des Methylbenzthiazols $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. Aus dem Thiazol durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (Jacobson Ber. 21, 2630). Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 320°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

Dibenzthiazol $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.C<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C_6H_4$. Durch Einwirkung von PCl_5 auf ein Gemenge von Amidothiophenol und Oxalsäure; aus Amidothiophenol und Oxalsäureester bei 250°; durch Kochen von Acetanilid mit S; aus Amidothiophenol und Cyangas; aus Benzthiazol und Phenylchlorsenföl oder Acetyl- oder Benzoylchlorid; durch Erhitzen von Phenylchlorsenföl mit Zink (Hofmann Ber. 13, 1229). Durch Kochen eines Gemenges von Anilin, Glycerin und S (Lang Ber. 25, 1902). Glänzende Blätter. Schmilzt gegen 300°. Destillirt fast unzersetzt. Etwas löslich in siedendem Toluol, unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

Aethylbenzthiazol $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.C_2H_5$. Aus o-Amidothiophenol und Propionylchlorid bei 150° (Hofmann Ber. 13, 21). Flüssig. Sdp. 252°.

Aethylenbenzthiazol $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.CH_2.CH_2.C<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C_6H_4$ (Tetronamidothiophenol). Aus o-Amidothiophenol und Succinamid (Hofmann Ber. 13, 1231). Nadeln. Schmp. 137°.

Isobutylbenzthiazol $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.C_4H_9$. Aus o-Amidothiophenol und Isovalerylchlorid (Hofmann Ber. 13, 21). Flüssig. In concentrirten Säuren schwer löslich.

Benzylbenzthiazol $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.CH_2C_6H_5$. Aus o-Amidophenol und α-Toluylsäurechlorid (Hofmann Ber. 13, 1234). Aromatisch riechendes Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Styrylbenzthiazol $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.CH:CHC_6H_5$. Durch Erwärmen von Zimmtsäure und o-Amidothiophenol (Hofmann Ber. 13, 1235). Prismen. Schmp. 111°. Löslich in Alkohol. Schwache Base. In concentrirter HCl löslich, durch H_2O fällbar.

[illegible] $C_{10}H_6<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. Aus dem [illegible] und $ZnCl_2$ (Jacobson Ber. 21, 2630). Gelb- [illegible] in heissem Amylalkohol und Nitrobenzol.

[illegible] $\begin{matrix}-S\\-N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Durch Kochen von Benzoylnaph- [illegible] Ber. 20, 1798), oder aus α-Thiobenznaphtalid [illegible] alkalisches Ferricyankalium (Jacobson Ber. 20, 1898). [illegible] Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kaltem [illegible] und Benzol. Sehr schwache Base.

[illegible] $\begin{matrix}-N\\-S\end{matrix}>C.C_6H_5$. Durch Erhitzen von β-Benzoyl- [illegible] Ber. 20, 1803) und durch Erhitzen von Benzyl-β-naph- [illegible] gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, D. R. P. 55878). [illegible] (H.), 107—108° (A.). Löslich in Alkohol und Benzol, [illegible] durch Ligroïn gefällt.

[illegible] (N in-β-Stllg.). Aus der Base durch concentrirte HNO_3 [illegible] (Actiengesellschaft D. R. P. 55878). Schmp. 202 [illegible]

[illegible] $C.OH$. (Oxyphenylsenföl). Aus dem β-Chlorbenzthiazol [illegible] durch Kochen mit Alkohol (Hofmann Ber. 12, 1128), und aus [illegible] durch Chlorkohlensäureäther (Hofmann Ber. 20, 1797). [illegible] durch Kochen mit concentrirter HCl. (Jacobson Ber. 20, [illegible] Schmp. 136°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol [illegible] in Alkalien und viel Ammoniak.

[illegible] $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.OC_2H_5$. Aus Chlorbenzthiazol und $NaOC_2H_5$ [illegible] 10), aus Phenylthiourethan mit alkalischem Ferricyankalium [illegible] 1811). Krystalle. Schmp. 25°. Destillirt unzersetzt ober- [illegible]

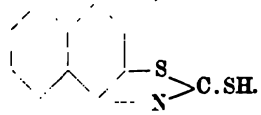
[illegible] $C.O.C_2H_3O$. Aus Oxybenzthiazol und Essigsäureanhydrid [illegible] 10). Prismen. Schmp. 60°. Löslich in Alkohol.

[illegible] $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.SH$. Durch Kochen von -o-Amidophenylmercaptan [illegible] Ber. 20, 1789) oder $CSCl_2$ (Seidel J. pr. (2) 42, 447); aus [illegible] $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>CCl$ durch Digestion mit NaSH (Hofmann Ber. 20, [illegible] aus dem Disulfür des o-Amidophenylmercaptans $\left(C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\S-\end{matrix}\right)_2$ durch [illegible] mit Schwefelkohlenstoff (Hofmann Ber. 20, 1792), durch Erhitzen [illegible] mit CS_2 auf 260–270° (Jacobson, Frankenbacher Ber. 24, [illegible] von Phenylsenföl mit S (Ber. 24, 1405). Farblose Nadeln. Schmp. 179° [illegible] in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

[illegible] $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.S.S.C<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C_6H_4$. Durch Oxydation des Thiazols (Hof- [illegible] Jacobson, Frankenbacher). Silberglänzende Schuppen. Schmp. 180° (H.), [illegible] Unlöslich in Alkohol und Alkalien, löslich in Benzol.

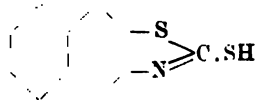
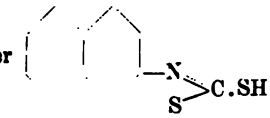
[illegible] $C_6H_4<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C.S.CH_3$. Aus dem Thiazol durch Digeriren mit Jod-

methyl (Hofmann Ber. 20, 1791). Kurze farblose Prismen. Schmp. 52°. In concentrirten Säuren löslich; die Lösungen werden durch Wasser gefällt.

Thionaphtothiazol 

Aus Diamidonaphtylsulfür $NH_2.C_{10}H_6.S.S.C_{10}H_6.NH_2$ durch Erhitzen mit CS_2 auf 110—130° (Jacobson Ber. 21, 2625) und durch Erhitzen von α-Naphtylsenföl mit S auf 220—230° (Jacobson, Frankenbacher Ber. 24, 1406). Kleine farblose Nädelchen oder mikroskopische Rosetten. Schmilzt unscharf oberhalb 240°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in Aetz- und kohlensauren Alkalien. Ist vielleicht mit der Peri-Verbindung verunreinigt.

Disulfür $C_{10}H_6<\overset{S}{\underset{N}{>}}C.S.S.C<\overset{S}{\underset{N}{>}}C_{10}H_6$. Aus dem Thiazol durch Alkali und Ferricyankalium (ibid.). Nadeln. Schmp. 194°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Thionaphtothiazol  oder  . Durch

Erhitzen von β-Naphtylsenföl mit S auf 220—230° (Jacobson, Frankenbacher Ber. 24, 1408). Farblose mikroskopische Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 232°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und in kohlensauren und Aetzalkalien.

Disulfür $C_{10}H_6<\overset{S}{\underset{N}{>}}C.S.S.C<\overset{S}{\underset{N}{>}}C_{10}H_6$. Aus dem Thiazol mit Alkali und Ferricyankalium (J. F. Ber. 24, 1409). Derbe Prismen oder weisse Nädelchen. Schmp. 180°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Methyläther $C_{10}H_6<\overset{S}{\underset{N}{>}}C.S.CH_3$. Aus dem Thiazol durch Digestion mit Jodmethyl (J. F. Ber. 24, 1409). Farblose Nadeln. Schmp. 73,5—74°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Amidobenzthiazol $C_6H_4<\overset{S}{\underset{N}{>}}C.NH_2$. Durch Erhitzen von Chlorbenzthiazol mit alkoholischem NH_3 auf 160° (Hofmann Ber. 12, 1129). Blättchen. Schmp. 129° (H. Ber. 13, 11). Unzersetzt destillirbar. In concentrirter HCl löslich.

Phenylamidobenzthiazol $C_6H_4<\overset{S}{\underset{N}{>}}C.NHC_6H_5$. Aus Chlorbenzthiazol und Anilin (Hofmann Ber. 12, 1130); durch Erhitzen von Phenylsenföl mit o-Amidophenylmercaptan (Hofmann Ber. 20, 1796) und aus Phenylsenföl und Azobenzol bei 260—270° (Jacobson, Frankenbacher Ber. 24, 1410). Lange Nadeln. Schmp. 159° (Ber. 13, 12). Unzersetzt destillirbar.

Acetylverbindung $C_6H_4<\overset{S}{\underset{N}{>}}C.N(CO.CH_3).C_6H_5$. Durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid (J. Fr. Ber. 24, 1411). Derbe farblose Nadeln. Schmp. 167°. Leicht löslich in Alkohol.

Phenylamidonitrobenzthiazol $(NO_2)C_6H_4<\overset{S}{\underset{N}{>}}C.NHC_6H_5$. Aus Nitrochlorbenzthiazol und Anilin (Hofmann Ber. 13, 10). Gelbe Nadeln. Schmp. 247°.

γ) Anthroxanverbindungen.

Die Constitution der beiden zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen entspricht den Formeln $C_6H_4<\overset{C.CHO}{\underset{N}{\cdot}}\!\!>O$ und $C_6H_4<\overset{C.COOH}{\underset{N}{\cdot}}\!\!>O$.

Die erstere, der dem Isatin isomere Anthroxanaldehyd, entsteht beim Kochen von o-Nitrophenyloxyacrylsäure $C_6H_4\begin{cases}CH{-}CH\,.\,COOH\\ O\\ NO_2\end{cases}$ mit Wasser oder beim Erhitzen dieser Säure mit Eisessig bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung und wird durch Destillation des Products mit Wasserdampf und Ausschütteln des Destillates mit Aether isolirt. (Schillinger, Wleugel Ber. 16, 2222).

Die Verbindung bildet lange gelbe Nadeln, welche bei 72,5° schmelzen, ohne Zersetzung zu erleiden destillirt werden können und in heissem Wasser löslich sind. Sie reagirt mit Ammoniak und Natriumbisulfit und wird durch Oxydationsmittel in das zweite oben angeführte Product, die Anthroxansäure verwandelt.

Man erhält die letztere am besten beim Behandeln der verdünnten alkalischen Lösung des Aldehyds mit der theoretischen Menge MnO_4K (Sch. W., Ber. 16, 2224). Die Säure bildet feine, weisse, bei 190—191° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Aceton leicht löslich und besitzt keine basischen Eigenschaften.

Erwärmt man ihre ammoniakalische Lösung mit etwas Eisenvitriol, so giebt die Reactionslösung nach dem Ansäuren an Aether Isatin ab. Die Umsetzung entspricht der Gleichung: $C_8H_5NO_3 + H_2 = C_6H_4\begin{cases}CO\\ N\end{cases}C(OH) + H_2O$.

δ) Indoxazene.

Auch von dieser Gruppe sind bisher nur zwei Repräsentanten bekannt; es sind das Phenylindoxazen $C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)\\ O\end{cases}N$ und eine Dinitroverbindung desselben. Die zahlreichen Versuche, zur Stammform der Reihe $C_6H_4\begin{cases}CH\\ O\end{cases}N$ und zu alkylirten Derivaten, wie $C_6H_4\begin{cases}C{\cdot}CH_3\\ O\end{cases}N$ zu gelangen, sind bisher fehlgeschlagen. An Stelle des erwarteten einfachsten Gliedes der Reihe ist stets das isomere Nitril der Salicylsäure $C_6H_4\begin{cases}CN\\ OH\end{cases}$ erhalten worden, so dass die Annahme gerechtfertigt zu sein scheint, dass die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}CH\\ O\end{cases}N$ nicht existenzfähig ist.

Phenylindoxazen entsteht dagegen unter Verhältnissen, welche eine hervorragende Tendenz zu seiner Bildung deutlich erkennen lassen. Die Synthesen desselben vollziehen sich unter Abspaltung vom Halogenatomen, Nitro- und Hydroxylgruppen aus dem Benzolkern und zwar unter Reactionsbedingungen, welche gewöhnlich nicht den geringsten Einfluss auf diese fest haftenden Substituenten des Kerns ausüben.

Phenylindoxazen bildet sich so beim Kochen von Ortho-chlor-, brom-, jod- und nitrobenzophenonoxim mit wässeriger Alkalilauge. (Cathcart, Victor Meyer Ber. 25, 1498, 3294; 26, 1250) und beim Behandeln der verdünnt

[illegible] hitzen der [illegible]

Die [illegible]

$$C_6H_4 < \begin{matrix} [illegible] \\ Br \end{matrix} \quad [illegible]$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} [illegible] \\ NH_2 \end{matrix} \quad [illegible]$$

Von den [illegible] leichtesten, [illegible] Verbindung [illegible] umgewandelt.

Die [illegible] nicht in dieser [illegible]

Die [illegible] Kochen mit [illegible] wartete [illegible]

[illegible] entstandene [illegible]

$$C_6H_4 < \begin{matrix} [illegible] \\ Br \end{matrix} \quad [illegible]$$

Ber. [illegible]

[illegible] gruppe [illegible] Ber. [illegible]

Die [illegible] auf die Derivate [illegible] beschränkt zu sein.

Phenylindoxazen [illegible] den und siedenden [illegible] Gegen kochende Alkalien [illegible] beständig: mit rauchender [illegible] Zersetzung zu erleiden. [illegible] Salpetersäure [illegible]

Phenylindoxazen $C_6H_4 \begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagdown N \\ O \end{matrix}$. Aus [illegible] Meyer Ber. 25, 1498, 3295) und -nitrobenzophenonoxim (V. Meyer Ber. [illegible] durch Alkali und aus o-Amidobenzophenonoxim durch salpetrige Säure (Meyenburg Ber. 26, 1658). Krystalle. Schmp. [illegible]. Sdp. [illegible]. Löslich in Alkohol.

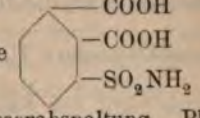
Dinitrophenylindoxazen $C_{12}H_7N_3O_5$. Beim Eintragen von Phenylindoxazen in rauchende Salpetersäure (Cathcart, V. Meyer Ber. [illegible]). Krystalle. Schmp. 239—241°. Löslich in Eisessig.

ε) Sulfinide.

Die Sulfinide, Verbindungen der allgemeinen Form $R''<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$ stellen Anhydride von o-Sulfaminsäuren wie $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_2.NH_2\end{matrix}$ dar. Die letzteren sind wenig beständig, einige von ihnen sollen spontan Wasser abspalten, andere gehen beim Erhitzen in Condensationsproducte über.

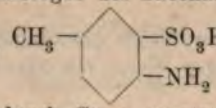
Man erhält die Verbindungen meist bei der Oxydation von Sulfamiden homologer aromatischer Kohlenwasserstoffe, in welchen ein den Benzolkern substituirendes Alkyl die Orthostellung zur Sulfamidgruppe einnimmt.

So wird das unter dem Namen Saccharin bekannte Benzoësäuresulfinid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$ bei der Digestion von o-Toluolsulfamid $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_2.NH_2\end{matrix}$ mit einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat (Fahlberg, Remsen Ber. 12, 469) erhalten; α-Naphtylsulfamid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$ geht in analoger Weise durch MnO_4K in Sulfaminphtalsäure



über, welche beim Erhitzen auf 155° unter Wasserabspaltung Phtalsäuresulfinid $COOH.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$ bildet (Comstock Am. 5, 110).

Ein Homologes des Saccharins, Tolusaccharin wird aus der p-Toluidin-m-sulfosäure



erhalten, wenn die Amidogruppe nach Sandmeyer durch Cyan ersetzt, die Sulfosäure durch den Amidrest substituirt, das entstandene Nitril $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CN\\SO_2NH_2\end{matrix}$ verseift und das Reactionsproduct auf 185—190° erhitzt wird (Badische Anilin- u. Sodafabrik D. R. P. No. 48583).

Die Sulfinide sind krystallinische, in Wasser schwer lösliche Körper, von denen einige durch intensiv süssen Geschmack ausgezeichnet sind. In ihrem chemischen Verhalten sind sie dem Phtalimid ähnlich und zeigen, wie dieses, den Charakter schwacher Säuren. Das Wasserstoffatom der Imidgruppe kann durch Alkalien, Erdalkalien und Silber ersetzt werden, die gebildeten Salze setzen sich mit Alkyljodiden und Benzoylchlorid zu ätherartigen Verbindungen wie $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.C_2H_5$ um.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Benzoylsaccharin wird das Sauerstoffatom der CO-Gruppe durch zwei Chloratome ersetzt, an deren Stelle zwei alkylirte Hydroxylgruppen treten, wenn die Verbindung mit Alkohol oder Alkoholaten behandelt wird.

Saccharin findet seines intensiv süssen Geschmacks wegen als Surrogat des Zuckers Verwendung und wird unter anderm auch therapeutisch als Zuckerersatz für Diabetiker gebraucht.

Saccharin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$. Bei der Oxydation von Toluolsulfamid (Fahlberg, Remsen Ber. 12, 469). Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Sublimirt. Leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Methylderivat $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.CH_3$. Aus dem Kali- oder Silbersalz des Sulfinids durch Jodmethyl (Brackett Am. 9, 406). Flache Nadeln. Schmp. 131—132°.

Aethylderivat $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.C_2H_5$. Aus dem Natriumsalz durch Aethyljodid (Fahlberg, List Ber. 20, 1596). Nadeln. Schmp. 93—94°. Löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Dioxymethylsaccharin $C_6H_4<\begin{matrix}C(OCH_3)_2\\SO_2\end{matrix}>NH$. Beim Erhitzen von Benzoylsaccharin mit PCl_5 auf 90—100° und Behandeln des Products mit Methylalkohol (Brackett Am. 9, 406). Krystalle. Schmp. 125—126°.

Chlorsaccharin $C_6H_3Cl<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$. Bei der Oxydation von p-Chlortoluol-o-sulfaminsäure (de Roode Am. 13, 217). Glänzende, dünne Schuppen. Schmp. 218°.

Bromsaccharin $C_6H_3Br<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$. Aus p-Bromtoluol-o-sulfamid durch MnO_4K (Remsen, Baylay Am. 8, 229). Nadeln. Schmp. 217°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser.

Jodsaccharin $C_6H_3J<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$. Aus p-Jodtoluol-o-sulfamid (de Roode Am. 13, 217). Farblose Nadeln. Schmp. 230—232°.

Fluorsulfinid $C_6H_3Fl<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$. Aus p-Fluortoluolsulfamid (de Roode). Lange weisse Nadeln oder körnige Krystalle. Schmp. 200—202°.

Nitrosaccharin $NO_2.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$. Bei der Oxydation von p-Nitrotoluol-o-sulfaminsäure (Noyes Am. 8, 169). Blätter oder Nadeln. Schmp. 209°. Schmeckt bitter. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Amidosaccharin $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$. Aus der Nitroverbindung durch Reduction mit Schwefelammonium (ibid.). Nadeln Schmilzt bei 283—285° unter Zersetzung. Schmeckt süss. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether.

Tolusaccharin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$ ($CH_3:SO_2:CO = 1:3:4$). Aus p-Toluidin-m-sulfosäure (Badische Anilin- und Sodafabrik D. R. P. 48583). Schmp. 246°. Sublimirt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, in Alkohol und Alkalien.

Methylderivat $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.CH_3$. Aus dem Silbersalz des Tolusaccharins durch Jodmethyl (Weber Ber. 25, 1738). Schmp. 153°. Kaum löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

Aethylderivat $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.C_2H_5$ (ibid.). Schmp. 106°.

Mesitylensaccharin $(CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$. Aus Mesitylensulfamid durch Kochen mit Chromsäuremischung (Hall, Remsen Am. 2, 131). Prismen. Schmp. 263°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Phtalsäuresulfinid $COOH.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$ ($CO:CO:SO_2 = 1:2:3$). Aus α-Naphtylsulfamid (Comstock Am. 5, 107; Stokes Am. 6, 263). Sublimirt gegen 200°, schmilzt nicht bei 240°.

Methylderivat $COOH.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NCH_3$. Aus dem Silbersalz durch Jodmethyl (Stokes Am. 6, 270). Lange Tafeln. Schmp. 191° (corr.). Leicht löslich in Alkohol.

Dimethylderiat $CH_3O.CO.C_6H_3<^{CO}_{SO_2}>N.CH_3$. Aus dem Blei- oder Disilbersalz des Sulfinids durch Jodmethyl (Stokes Am. 6, 270). Feine Nadeln. Schmp. 180° (corr.). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

Trimethylester $CH_3OCO.C_6H_3<^{C(OCH_3)_2}_{SO_2}>NH$. Beim Behandeln des Chlorids mit Methylalkohol (Stokes Am. 6, 276). Lange Nadeln. Schmp. 143,5—144,5° (corr.). Löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Chlorid $ClCO.C_6H_3<^{CCl_2}_{SO_2}>N.POCl_2$. Beim Behandeln des Kaliumsalzes des Sulfinids mit PCl_5 (Stokes Am. 6, 274). Kleine Prismen. Schmp. 120—126°.

Amid $NH_2.CO.C_6H_3<^{CO}_{SO_2}>NH$. Beim Ausäuern der Lösung seines Ammoniumsalzes (Moulton Am. 13, 193). Rautenförmige Tafeln. Schmp. 275°. Löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

Ammoniumsalz $NH_2CO.C_6H_3<^{CO}_{SO_2}>N.NH_4$. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Diäthylester der α-Sulfaminphtalsäure (ibid.). Rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Das entsprechende Ba- und Ag-Salz ist krystallinisch.

Terephtalsulfinid $COOH.C_6H_3<^{CO}_{SO_2}>NH$ (CO:CO = 1:4). Bei der Oxydation von sulfamin-p-toluylsaurem Kalium (Hall, Remsen Ber. 12, 1433; Noyes, Walker Am. 9, 93) und von Tolusaccharin (Weber Ber. 25, 1740). Kurze, dünne Prismen. Schmp. 297—299° (N. W.), 284° (W.). Löslich in kaltem Wasser, schwer in Aether.

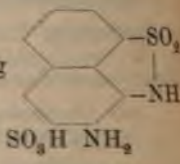
Amid $NH_2.CO.C_6H_3<^{CO}_{SO_2}>NH$ (Schoop Ber. 14, 223; Remsen, Burney Am. 2, 405, 413). Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem.

Uvitinsäuresulfinid $^{COOH}_{CH_3}\!\!>C_6H_2<^{CO}_{SO_2}>NH$ ($SO_2:CO:CO_2H:CH_3 = 1:2:4:6$). Bei der Oxydation von sulfaminmesitylensaurem Kalium mit MnO_4K (Hall, Remsen Am. 2, 136; Jacobson Ann 206, 180). Kleine Prismen. Schmp. 270—272°. Löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

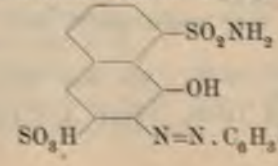
Saccharinsulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_3<^{CO}_{SO_2}>NH$. Bei der Oxydation von α-Toluoldisulfonsäureamid mit MnO_4K (Fahlberg Am. 2, 185). Rhombische Tafeln oder Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 285°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $NH<^{CO}_{SO_2}>C_6H_2<^{CO}_{SO_2}>NH$ ($SO_2:CO:CO:SO_2 = 1:2:3:4$). Bei der Oxydation des Disulfamids $(CH_3)_2C_6H_2(SO_2NH_2)_2$ mit MnO_4K (Wischin Ber. 23, 3115). Kleine, undeutliche Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol. Schmeckt bitter.

Im Anschluss an die Sulfinide sei die Verbindung



erwähnt, welche beim kurzen Kochen des Azofarbstoffs



mit Alkali und kohlensaurem Alkali und Reduction des zunächst erhaltenen Products mit Zinnchlorür erhalten wird (Bernthsen Ber. 23, 3094).

In der ersten Phase der Operation entsteht unter intramolecularer Reaction der Sulfamidgruppe und des Hydroxyls der (nicht analysirte) Azofarbstoff $C_6H_3(CH_3)_2 . N_2 > C_{10}H_4 < \begin{matrix} SO_3H \\ SO_2 \\ NH \end{matrix}$, der bei der Reduction in Xylidin und die Verbindung $\begin{matrix} SO_3H \\ NH_2 \end{matrix} > C_{10}H_4 < \begin{matrix} SO_2 \\ NH \end{matrix}$ gespalten wird.

Letztere bildet farblose, schwer lösliche Nadeln. Sie besitzt saure Eigenschaften, löst sich mit gelber Farbe in Alkalien und wird durch Säuren aus diesen Lösungen unverändert ausgefällt. Die Beständigkeit des Condensationskerns ist gering. Schon beim Kochen der Eisessiglösung mit Phenanthrenchinon tritt Zersetzung ein; als intermediäres Product entsteht α-β-Naphtylendiamindisulfosäure $(SO_3H)_2 . C_{10}H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$, welche mit dem Phenanthrenchinon unter Azinbildung in Reaction tritt.

---

c) Verbindungen, deren Condensationsring zwei Stickstoffatome enthält.

α) Imidazole.

Die Imidazole sind 1872 von Hobrecker (Ber. 5, 920) entdeckt worden.

Die Verbindungen sind nach der allgemeinen Formel $R'' < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > CR'$ zusammengesetzt.

Das einfachste Glied der Reihe ist das Benzimidazol der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_{(\gamma)} \\ N_{(\alpha)} \end{matrix} > CH_{(\beta)}$. Homologe entstehen durch Substitution des Benzolkerns und der Imid- und CH-Gruppe des Condensationsringes. So bilden sich Verbindungen wie

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > CH, \quad C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C . C_6H_5; \quad C_7H_6 < \begin{matrix} N(CH_3) \\ N \end{matrix} > C . CH_3.$$

Die in γ-Stellung befindliche (subst.) Imidgruppe kann ausserdem additionell zwei weitere Atome oder Gruppen fixiren. Es entstehen hierdurch Verbindungen wie $C_7H_6 < \begin{matrix} N(CH_3)_2J \\ N \end{matrix} > C . CH_3$, $C_7H_6 < \begin{matrix} N(CH_3)_2OH \\ N \end{matrix} > C . CH_3$ etc.

Die einfach substituirten γ-Derivate bilden Polymerisationsproducte. Dem γ-Methylbenzimidazol entspricht z. B. die Verbindung

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)-CH \\ N \end{matrix} \!\!\!\

sich von den Formen $R''<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>C.OH$ und $R''<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>C.SH$ einerseits und $R''<\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}>CO$ und $R''<\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}>CS$ anderseits ableiten. Aehnliche Verbindungen, die wohl ebenfalls tautomer reagiren, werden durch Substitution der CH-Gruppe des Condensationskerns durch substituirte Amidogruppen gebildet. Die allgemeine Formel dieser Verbindungen wird durch das Symbol $R''<\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}>C=NR'$ oder $R''<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>C.NHR'$ ausgedrückt.

Additionell hinzutretende Wasserstoffatome führen zu den unbeständigen Dihydroproducten der allgemeinen Formel $R''<\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}>CHR'$. Von diesen Verbindungen leiten sich sauerstoffhaltige Körper der Form $R''<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>C.R'$ ab.

Die Imidazole werden erhalten:

1. Durch Erhitzen der o-Diamine mit einbasischen organischen Säuren oder den Chloriden oder Anhydriden derselben.

Als Zwischenproducte der Reaction treten Acidylverbindungen auf. — Monosubstitutionsproducte wie $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH-COCH_3\\NH_2\end{smallmatrix}$ sind aus dem Reactionsgemisch bisher nicht isolirt worden, dagegen gelingt es leicht disubstituirte Diamine wie $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH.CO.CH_3\\NH.CO.CH_3\end{smallmatrix}$ in freiem Zustande zu erhalten.

Aus diesen Diacylverbindungen werden die entsprechenden Imidazole durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf etwa 170° oder mit concentrirter Schwefelsäure erhalten (Ann. 205, 114, Ber. 25, 1992).

Die Reactionen verlaufen entsprechend den folgenden Gleichungen:

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix} + CH_3COOH = C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>C.CH_3 + 2H_2O.$$

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix} + CH_3COCl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>CCH_3 + HCl + H_2O.$$

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix} + (CH_2.CO)_2O = C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH.COCH_3\\NH.COCH_3\end{smallmatrix} + H_2O.$$

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH.CO.CH_3\\NH.CO.CH_3\end{smallmatrix} = C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>C.CH_3 + CH_3COOH.$$

o-Phenylendiamin und Ameisensäure bilden so das Benzimidazol $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>CH$; alle andern organischen Säuren führen zu Substitutionsproducten, die sich von der Stammform durch Eintreten von Alkyl- oder Phenylresten oder Derivaten derselben in die CH-Gruppe des Stickstoffkernsableiten.

So bildet Essigsäure β-Methylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>C.CH_3$, Benzoësäure β-Phenylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>C.C_6H_5$.

2. Dieselben Verbindungen entstehen durch Substitution der Amidogruppe der o-Nitraniline durch einbasische Säurereste und Reduction der entstehenden Acidylverbindungen. Als Reductionsmittel dient meist Zinn und Salzsäure, Zink und Eisessig oder Eisen und Essigsäure.

$$R''<\begin{matrix}NO_2\\NH.COR'\end{matrix} + 3H_2 = R''<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>CR' + 3H_2O.$$

Auch bei dieser Methode entstehen als Zwischenproducte Acidylverbindungen der o-Amidokörper, welche in freiem Zustande dargestellt werden können. Der Prozess verläuft demnach in folgenden Phasen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\NH.COR'\end{matrix} + 3H_2 = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH.COR'\end{matrix} + 2H_2O$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH.COR'\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>CR' + H_2O.$$

Die Isolirung der Acidylverbindungen gelingt nur bei sehr vorsichtig geleitetem Verfahren und bei Anwendung schwacher Reductionsmittel (Eisen und verdünnte Essigsäure). In den meisten Fällen führt die Reduction der Nitroacidylverbindungen direct zu Imidazolen. Die Umwandlung der Monoacidylverbindungen der o-Diamine in Imidazole geschieht durch Destillation (Ber. 20, 1875). (Ist der Säurerest der Acidylverbindung durch mehrere negative Gruppen substituirt, wie im Trichloracetyl-m-nitro-p-toluid $C_7H_6<\begin{matrix}NO_2\\NH.COCCl_3\end{matrix}$, so erhält man keine Imidazole. Die Verbindung wird durch Reductionsmittel zerlegt und liefert ein Salz des Toluylendiamins).

Producte der Reaction sind wie bei der ersten Methode einfache oder im Benzolkern oder in β-Stellung des Condensationsrings substituirte Imidazole, z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5,\ C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.CH_3 \text{ etc.}$$

Die Verbindungen werden aus den Reactionslösungen durch Alkalien ausgefällt und zur Reinigung aus organischen Lösungsmitteln umkrystallisirt.

Die Reaction ist auch mit zweibasischen Säuren ausgeführt worden; doch ist nur für die Oxalsäure ein analoger Verlauf mit Sicherheit nachgewiesen worden; erhalten wurde das Dibenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C_6H_4$.

3. Imidazole, deren Imidgruppe nicht substituirt ist, können ferner aus o-Diaminen und aliphatischen Aldehyden (vom Acetaldehyd an, Formaldehyd liefert nur γ-substituirte Producte) erhalten werden. Die Reaction vollzieht sich stets unter gleichzeitiger Bildung γ-substituirter Imidazole.

Sie geht in schwach saurer wässriger Lösung der Componenten schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und führt vermuthlich zunächst zu Dihydroimidazolen, die spontan unter Abspaltung zweier H-Atome in normale Imidazole übergehen, z. B.:

$$C_7H_6<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CHOCH_3 = C_7H_6<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CHCH_3 + H_2O$$

$$C_7H_6<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CH.CH_3 + CHOCH_3 = C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.CH_3 + CH_3CH_2OH.$$

Die entstehenden freien Imidazole bleiben in der sauren Lösung, während die schwer löslichen Salze der γ-substituirten Homologen abgeschieden werden.

4. Wie eben erwähnt, führt diese Reaction stets gleichzeitig zu γ-substituirten Imidazolen.

Diese Substitutionsproducte, die früher auch zum Theil als Aldehydine bezeichnet wurden, entstehen allein, wenn die wässerigen Lösungen der salzsauren Salze von o-Diaminen mit Formaldehyd oder aromatischen Aldehyden behandelt werden. Die Reaction vollzieht sich schon in der Kälte; zur Vervollständigung derselben wird die Lösung der Componenten tüchtig durchgeschüttelt. Die Umsetzung geht vermuthlich unter primärer Bildung der entsprechenden Benzylidenverbindungen vor sich, die sich spontan in die isomeren Imidazole verwandeln:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H.CHO\\H.CHO\end{matrix} = C_6H_4\langle\begin{matrix}N{=}CH_2\\N{=}CH_2\end{matrix} + 2H_2O$$

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}N{=}CH_2\\N{=}CH_2\end{matrix} = C_6H_4\langle\begin{matrix}N(CH_3)\\N\end{matrix}\!\!>\!CH$$

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5CHO\\C_6H_5CHO\end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4\langle\begin{matrix}N{=}CHC_6H_5\\N{=}CHC_6H_5\end{matrix}$$

$$= C_6H_4\langle\begin{matrix}N{-}CH_2C_6H_5\\N\end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5.$$

In etwas andrer Weise verläuft die Einwirkung von Aldehyden auf o-Diamine in neutraler Lösung. Löst man z. B. basisches o-Phenylendiamin in Alkohol, setzt Formaldehyd hinzu und erhitzt kurze Zeit, so wird aus der erkalteten Lösung durch Wasser ein krystallinisches polymeres Product, wahrscheinlich $C_6H_4\langle\begin{matrix}N(CH_3){-}CH{-}{-}N\\N{-}{-}{-}{-}CH{-}N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!C_6H_4$ abgeschieden.

Die Reaction vollzieht sich in gleicher Weise auch zwischen Formaldehyd und homologen o-Diaminen. Auf homologe Aldehyde ist sie bisher nicht ausgedehnt worden.

5. Die in γ-Stellung substituirten Imidazole werden ferner aus den in einer Amidogruppe monosubstituirten o-Diaminen wie $C_7H_6\langle\begin{matrix}NHC_7H_7\\NH_2\end{matrix}$ durch Einwirkung von Aldehyden erhalten (Ber. 23, 3798; 25, 1008, 1024, 2826).

Die Reaction ist bisher nur mit aromatischen Aldehyden ausgeführt worden. Sie verläuft unter intermediärer Bildung wenig beständiger Dihydroimidazole (die auch als einfache Benzylidenverbindungen aufgefasst worden sind) und Umwandlung dieser Producte bei der Einwirkung der Hitze, von Quecksilberoxyd oder Mineralsäuren.

Die intermediären Producte (lebhaft gefärbte, schwer lösliche Körper [Ber. 23, 3798; 25, 2826]) erhält man durch kurzes Erwärmen der alkoholischen Lösung der Diamine mit den Aldehyden auf niedere, 50° nicht übersteigende Temperaturen.

o-Amidoditolylamin und Benzaldehyd reagiren z. B. entsprechend der Gleichung:

$$C_7H_6\begin{matrix}NHC_7H_7\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5CHO = H_2O + C_7H_6\begin{matrix}N(C_7H_7)\\NH\end{matrix}CHC_6H_5$$

$$\left(\text{ev. } C_7H_6\begin{matrix}NH\,.\,C_7H_7\\N = CH\,.\,C_6H_5\end{matrix}\right).$$

Diese Zwischenproducte gehen beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung oder durch Behandeln mit Säuren in der Kälte oder HgO (während sie durch Kochen mit verdünnten Säuren wieder in substituirte Diamine und Aldehyde gespalten werden), unter Abgabe von zwei Wasserstoffatomen in die farblosen Imidazole über:

$$C_7H_6\begin{matrix}N(C_7H_7)\\NH\end{matrix}CHC_6H_5 = C_7H_6\begin{matrix}N(C_7H_7)\\N\end{matrix}C\,.\,C_6H_5 + H_2.$$

Durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung der Componenten erhält man daher diese Endproducte der Reaction direct.

6. Einige andere Darstellungweisen der γ-substituirten Imidazole sind der Bildung der Stammformen ganz analog.

Man erhält die Verbindungen beim Kochen der substituirten o-Diamine wie $C_6H_4\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$, $C_7H_6\begin{matrix}NHC_7H_7\\NH_2\end{matrix}$ etc. mit organischen Säuren oder den Chloriden derselben, z. B.:

$$C_{10}H_5(OC_2H_5)\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix} + HCOOH = C_{10}H_5(OC_2H_5)\begin{matrix}N(C_2H_5)\\N\end{matrix}CH + 2H_2O.$$

Sie entstehen ferner aus den in der Amidogruppe gleichzeitig durch einen Kohlenwasserstoff und einen Säurerest substituirten o-Nitranilinen beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder ähnlichen Reductionsmitteln, z. B.:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}N\begin{matrix}C_{10}H_7\\CO\,.\,C_6H_5\end{matrix}\\NO_2\end{matrix} + 3H_2 = C_{10}H_6\begin{matrix}N(C_{10}H_7)\\N\end{matrix}C\,.\,C_6H_5 + 3H_2O.$$

7. Dieselben Verbindungen entstehen auch direct aus den Imidazolen, wenn die alkoholischen Lösungen derselben unter Druck mit Alkyljodiden (Benzylchlorid etc.) behandelt werden. Als Reactionsproducte entstehen jodwasserstoffsaure (chlorwasserstoffsaure) Salze

z. B.: $C_7H_6\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}C\,.\,CH_3 + CH_3J = C_7H_6\begin{matrix}N(CH_3)\\N\end{matrix}C\,.\,CH_3\,.\,HJ.$

Aus den Salzen werden durch Behandeln mit Alkalien die freien Basen gewonnen.

Behandelt man die Imidazole mit einem Ueberschuss des Alkyljodids und bei erhöhter Temperatur, so fixirt das γ-Stickstoffatom zwei Alkyle; es entstehen Jodide wie $C_7H_6\begin{matrix}N(C_2H_5)_2J\\N\end{matrix}C\,.\,CH_3$, aus denen beim Erhitzen mit Alkalien basische Hydroxyde der Form $C_7H_6\begin{matrix}N(CH_3)_2OH\\N\end{matrix}C\,.\,CH_3$ gewonnen werden.

$$C_7H_6\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}C\,.\,CH_3 + 2CH_3J = C_7H_6\begin{matrix}N(CH_3)_2J\\N\end{matrix}C\,.\,CH_3 + HJ.$$

$$C_7H_6\begin{matrix}N(CH_3)_2J\\N\end{matrix}C\,.\,CH_3 + KHO = C_7H_6\begin{matrix}N(CH_3)_2OH\\N\end{matrix}C\,.\,CH_3 + KJ.$$

8. Die in β-Stellung hydroxylirten Imidazole, wie $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.OH$, oder $C_6H_4<^{NH}_{NH}>CO$ entstehen aus o-Amidophenylurethanen oder o-Amidophenylharnstoffen beim Erhitzen für sich oder mit Säuren.

Die Urethane spalten beim Erhitzen die Elemente des Alkohols, die Harnstoffe Ammoniak oder substituirte Ammoniake ab, z. B.:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH}>CO.OC_2H_5 = C_6H_4<^{NH}_{NH}>CO + C_2H_5OH.$$

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH}>CO.NHC_6H_5 = C_6H_4<^{NH}_{NH}>CO + NH_2C_6H_5.$$

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH}>CO.N(C_6H_5)_2 = C_6H_4<^{NH}_{NH}>CO + NH(C_6H_5)_2.$$

In ganz analoger Weise wird β-Oxytolimidazol durch Zusammenschmelzen von m-p-Toluylendiamin und Harnstoff erhalten:

$$C_7H_6<^{NH_2}_{NH_2} + CO<^{NH_2}_{NH_2} = C_7H_6<^{NH}_{NH}>CO + 2NH_3.$$

Eine analoge Reaction führt zur Bildung von Aethern der β-Oximidazole. Sie vollzieht sich bei der Einwirkung von Imidokohlensäureäther auf ein Gemenge eines o-Diamins mit seinem salzsauren Salz:

$$C_7H_6<^{NH_2}_{NH_2}.2HCl + C_7H_6<^{NH_2}_{NH_2} + 2C(NH)<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} =$$

$$2C_7H_6<^{NH}_{N}>C.OC_2H_5 + 2NH_4Cl.$$

Diese Aether werden beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Alkylchloride und β-Oximidazole zersetzt:

$$C_7H_6<^{NH}_{N}>C.OC_2H_5 + HCl = C_2H_5Cl + C_7H_6<^{NH}_{N}>C.OH.$$

Endlich erhält man die Verbindungen durch Einwirkung von Phosgen auf o-Diamin. Die Umsetung entspricht der Gleichung:

$$C_7H_6<^{NH_2}_{NH_2} + COCl_2 = C_7H_6<^{NH}_{NH}>CO + 2HCl.$$

Die Reaction geht leicht vor sich. Sie ist ausgeführt worden durch Einleiten von Phosgengas in die concentrirte wässerige Lösung der salzsauren Salze der o-Diamine, durch Erhitzen eines Gemenges von Phosgen in Benzol oder Toluol mit dem in wenig Wasser gelösten salzsauren o-Diamin und bei der Diamidobenzoësäure durch Eintragen einer benzolischen Phosgenlösung in die heisse Eisessiglösung der Säure.

9. Die entsprechenden Thioverbindungen wie

$$C_7H_6<^{NH}_{NH}>CS = C_7H_6<^{NH}_{N}>C.SH$$

werden aus den salzsauren Salzen der o-Diamine beim Erwärmen mit Rhodanammonium und längeres (1 Stunde) Erhitzen der zunächst gebildeten Rhodanate auf 120—130° erhalten, z. B.:

$$C_7H_6<^{NH_2.CNSH}_{NH_2.CNSH} = C_7H_6<^{NH}_{NH}>CS + CNS.NH_4.$$

Ebenso zersetzen sich die Additionsproducte der o-Diamine mit Phenylsenfölen beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von symmetrisch substituirten Thioharnstoffen.

$$C_7H_6\begin{matrix}NH\,.\,CS\,.\,NHC_6H_5\\NH\,.\,CS\,.\,NHC_6H_5\end{matrix} = C_7H_6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>\!CS + CS(NHC_6H_5)_2.$$

Direct synthetisch sind die Thioverbindungen aus o-Diaminen und Schwefelkohlenstoff oder $CSCl_2$ gewonnen worden.

Die Vereinigung der o-Diamine mit CS_2 geht unter Schwefelwasserstoffabspaltung beim Kochen der freien Basen oder ihrer alkoholischen Lösung mit Schwefelkohlenstoff vor sich:

$$C_7H_6\begin{matrix}NHC_7H_7\\NH_2\end{matrix} + CS_2 = C_7H_6\begin{matrix}N(C_7H_7)\\NH\end{matrix}\!>\!CS + H_2S.$$

Die Reaction zwischen den Basen und $CSCl_2$ vollzieht sich leicht und glatt, wenn die wässerige Lösung der salzsauren Salze der Basen mit dem Chlorid durchgeschüttelt wird.

10. Die in der nachstehenden Tabelle angeführten Imidoderivate der Imidazole der allgemeinen Form

$$R''\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>\!C{=}NR' \text{ (z. B. } C_6H_4\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>\!C{=}NC_6H_5;\quad C_7H_6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>\!C{=}NC_6H_5)$$

sind beim kurzen Erhitzen der freien o-Diamine mit symmetrisch substituirten aromatischen Derivaten des Cyanamids wie Carbodiphenylimid, Carboditolylimid etc. auf 210—220° erhalten worden.

Die Reaction vollzieht sich unter Abspaltung aromatischer Amine und entspricht den Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + C\!\leqslant\!\begin{matrix}NC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>\!C{=}NC_6H_5 + NH_2C_6H_5$$

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + C\!\leqslant\!\begin{matrix}NC_7H_7\\NC_7H_7\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>\!C{=}NC_7H_7 + NH_2C_7H_7.$$

11. Die β-γ-Oxyimidazole, wie $C_7H_6\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!>\!C\,.\,CH_3$ (O) entstehen aus den Monoacidylverbindungen der o-Nitraniline, wie $C_7H_6\begin{matrix}NH\,.\,COCH_3\\NO_2\end{matrix}$ durch gemässigte Reduction mit einer nicht zu concentrirten Lösung von Schwefelammonium (die kein Ammoniumsulfhydrat enthalten darf).

Der Vorgang entspricht der Gleichung:

$$C_7H_6\begin{matrix}NH\,.\,COCH_3\\NO_2\end{matrix} + 2H_2 = C_7H_6\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!>\!C\,.\,CH_3 + 2H_2O.$$

(O)

Die Verbindungen sind intermediäre Reductionsproducte, die den Azoxykörpern entsprechen; ihre Herstellung gelingt nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln, ohne dass es in den meisten Fällen möglich ist, eine theilweise Beendigung des Reductionsprocesses zu verhindern. Es finden sich deshalb im Reactionsgemisch meist zugleich die entsprechenden normalen Imidazolbasen.

12. Toluylendiamin verbindet sich mit Acetessigester und Chloracetessigester schon in der Kälte zu Dihydroimidazolderivaten

$$C_7H_6\langle^{NH_2}_{NH_2} + CH_3 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5 = C_7H_6\langle^{NH}_{NH}\rangle C\langle^{CH_3}_{CH_2} . CO_2C_2H_5 + H_2O.$$

13. Condensationsproducte von o-Diaminen mit Verbindungen der Zuckergruppe bilden sich beim gelinden anhaltenden Erwärmen der wässerigen, schwach angesäuerten Lösungen der Componenten (Ber. 20, 2208). Die Reaction entspricht wohl der Einwirkung der aliphatischen Aldehyde auf Salzlösungen der o-Diamine. Sie verläuft unter Bildung mehrerer, anderen Körperklassen angehörenden Nebenproducte.

Die einfachen Imidazole wie $C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle CH$, $C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle C . CH_3$; $C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle C . C_6H_5$, $C_7H_6\langle^{NH}_{N}\rangle C . CH_3$; $C_{10}H_6\langle^{NH}_{N}\rangle C . C_6H_5$ sind feste krystallinische Verbindungen. Diejenigen, in denen die Methenylgruppe des Condensationskerns nicht oder durch niedere Alkyle substituirt ist, sind in heissem Wasser meist leicht, die mit höheren aliphatischen oder mit aromatischen Substituenten schwer löslich oder unlöslich. Von organischen Lösungsmitteln werden sie leichter aufgenommen. Die Verbindungen sind grösstentheils unzersetzt flüchtig.

Sie sind ausgesprochene Basen, welche mit einem Aequivalent der Säuren beständige Salze bilden (ausgenommen sind die Diimidazole $C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle C . C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$ und $C_7H_6\langle^{NH}_{N}\rangle C . C\langle^{NH}_{N}\rangle C_7H_6$), deren Salze durch Wasser zersetzt werden). Von den mit Mineralsäuren gebildeten Salzen sind die Sulfate häufig schwer löslich, die Nitrate werden meist weniger leicht vom Wasser aufgenommen als die Chlorhydrate. Eine Anzahl von diesen Salzen löst sich in Alkohol leichter als in Wasser. Die Chlorhydrate sind in concentrirter Salzsäure meist schwer löslich.

Der Eintritt eines negativen (Halogen-, Nitro-)Substituenten setzt den basischen Charakter der Imidazole nicht genug herab, um ein Nachlassen desselben im chemischen Verhalten bemerkbar zu machen. Die zur Zeit bekannten Monobrom-, nitro- etc. Imidazole, ebenso das β-Methylbromnitrobenzimidazol, sind sämmtlich ausgesprochene Basen, welche beständige, wohl charakterisirte Salze bilden. Die Carboxylverbindungen besitzen zugleich basischen und sauren Charakter; sie sind in verdünnten Säuren löslich, bilden aber auch mit Basen krystallinische Salze.

Die Imidazole sind ausserordentlich beständig. Sie werden durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor selbst bei hohen Temperaturen nicht zersetzt, durch Erhitzen mit concentrirter HCl auf 300° gar nicht, durch Kochen mit concentrirter H_2SO_4 sehr wenig angegriffen.

Die Imidgruppe des Condensationskerns ist durch Säureradikale nicht substituirbar. Benzoësäureanhydrid und Essigsäureanhydrid sind selbst bei hohen Temperaturen und unter Druck ohne Einwirkung. Eine Verbindung, die der Zusammensetzung eines Acetylderivates entspricht, ist durch Ein-

wirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten worden, ihre Constitution ist indess nicht genügend aufgeklärt (Ber. 23, 3219).

Dagegen kann das Wasserstoffatom der Imidgruppe direct durch Alkyle und phenylsubstituirte Alkyle ersetzt werden. Diese Substitution wird bewirkt durch Erhitzen der Imidazole mit alkoholischen Alkyljodiden; eine Einführung theilweis aromatischer Reste ist durch Erhitzen der Benzollösung von β-Phenyltolimidazol $C_7H_6\langle^{NH}_{N=}\rangle C.C_6H_5$ mit Benzylchlorid ausgeführt worden. — Als Reactionsproducte treten die entsprechenden Salze der in γ-Stellung substituirten Imidazole auf, die durch Alkalien als freie Basen (nach Hübner in Form ihrer leicht dissociirbaren Hydrate) abgeschieden werden, z. B.:

$$C_7H_6\langle^{NH}_{N=}\rangle CH + CH_3J = C_7H_6\langle^{N.CH_3.HJ}_{N=CH}\rangle$$

$$C_7H_6\langle^{NH}_{N=}\rangle C.C_6H_5 + C_6H_5CH_2Cl = C_7H_6\langle^{N(C_7H_7).HCl}_{N=C.C_6H_5}\rangle.$$

Die Elemente der salzbildenden Säure sind wahrscheinlich an das in γ-Stellung befindliche (substituirte) N-Atom gebunden, das in diesem Fall mit fünf Valenzen in Reaction tritt. Diese Additionsfähigkeit ermöglicht es, zu Derivaten der Imidazole zu gelangen, in denen die γ-Stellung durch z w e i Alkyle substituirt ist. Erhitzt man die Imidazole mit überschüssigem Alkyljodid längere Zeit in Röhren auf höhere Temperatur, so bilden sich lockere Verbindungen, Perjodide der Imidazole, in denen das γ-Stickstoffatom mit 2 Alkylen und einem Jodatom verbunden ist, während noch weitere 2 Jodatome in nicht näher bestimmter Weise von dem Molecül fixirt werden. Beispielsweise bildet $C_6H_4\langle^{NH}_{N=}\rangle C.C_6H_5$ die Verbindung

$$C_6H_4\langle^{N(C_2H_5)_2J}_{N=}\rangle C.C_6H_5.J_2.$$

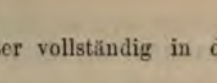
Kocht man die alkoholischen Lösungen dieser Perjodide mit $Pb(OH)_2$, so werden die additionellen Jodatome (die vielleicht in α- und β-Stellung gebunden sind) abgespalten und man erhält Jodide der dialkylirten Imidazole; im vorliegenden Falle die Verbindung $C_6H_4\langle^{N(C_2H_5)_2J}_{N=}\rangle C.C_6H_5$.

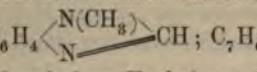
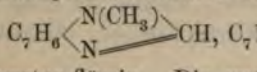
Diese Dialkyljodide werden beim Kochen mit Kalilauge in die in Wasser meist unlöslichen Hydroxyde (bitter schmeckende Basen) wie

$$C_6H_4\langle^{N(C_2H_5)_2OH}_{N=}\rangle C.C_6H_5$$

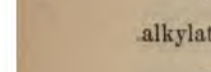
umgewandelt.

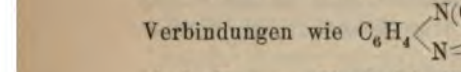
Aehnliche Additionsproducte bilden die Imidazole auch beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösungen mit Jod. Phenylbenzimidazol bildet z. B. die Verbindung $C_6H_4\langle^{NH_2J}_{N=}\rangle C.C_6H_5.J_2$. Die entstandenen Trijodide stellen Jodadditionsproducte der jodwasserstoffsauren Salze der freien Imidazole dar; sie verlieren bereits beim Erhitzen Jod und werden durch anhaltendes Kochen

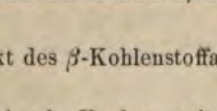
mit Wasser vollständig in die Jodhydrate wie  umgewandelt.

Die am N-Atom durch Kohlenwasserstoffreste substituirten Imidazole wie ;  sind in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten den Stammformen ganz ähnlich. Die Schmelz- und Siedepunkte der Verbindungen sind gegenüber den nicht substituirten Verbindungen beträchtlich erniedrigt; einige der hierher gehörigen Körper, z. B. ,  sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Die meisten von ihnen können unzersetzt sublimirt oder destillirt werden. — Die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindungen zeigen keine bemerkenswerthen Eigenthümlichkeiten.

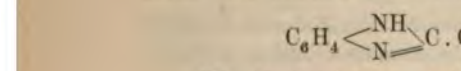
Ihrem chemischen Charakter nach sind sie, wie die nicht substituirten Formen deutliche Basen, welche mit Säuren krystallinische Salze bilden. Doch scheint bei denjenigen Verbindungen, die zugleich in β- und γ-Stellung aromatische Reste binden, eine Abnahme des basischen Charakters bemerkbar zu sein. (Ber. 24, 1988, 25, 1024.)

Die Körper vermögen sich als tertiäre Basen mit Jodalkylen zu Jodalkylaten, z. B.  zu vereinigen.

Die aus basischen o-Diaminen und Formaldehyd erhaltenen polymeren Verbindungen wie  sind feste krystallinische Körper. Sie sind in Wasser fast unlöslich und können bei vorsichtigem Erhitzen theilweis unzersetzt destillirt werden. Die Verbindungen besitzen wie die einfachen Imidazole basischen Charakter und bilden beständige Salze und Doppelsalze.

Diejenigen Imidazole, welche in β-Stellung Reste von aromatischen Carbonsäuren enthalten, deren Carboxylgruppe die Ortho-Stellung zum Angriffspunkt des β-Kohlenstoffatoms einnimmt, z. B. 

können durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in innere Condensationsproducte (Amidone) übergeführt werden, die durch Austritt der Elemente des Wassers aus der Carboxylgruppe und der Imidgruppe des Condensationskerns und Bindung der Reste gebildet werden:



Die Verbindungen sind gelb, krystallinisch, schwer löslich in Wasser und chemisch fast indifferent. (Lösen sich nur in concentrirter Schwefelsäure, in den übrigen Mineralsäuren und in Alkalien sind sie unlöslich). Der secundäre Ring ähnelt in Constitution und Verhalten den Säureimiden.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden die nicht sehr beständigen Verbindungen unter Rückbildung der Imidazol-o-carbonsäuren gespalten.

Mit Alkohol bilden die Amidone Additionsproducte, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist.

Die β-Oximidazole wie $C_6H_4<^{NH}_{NH}>CO$, $C_7H_6<^{NH}_{NH}>CO$ etc. und die Substitutionsproducte und Aether derselben sind feste, meist krystallinische, hoch schmelzende Verbindungen. Der chemische Charakter und die Bildungsweisen der einfachen Verbindungen bestätigen die tautomeren Formeln $R''<^{NH}_{NH}>CO$ und $R''<^{NH}_{N}=C.OH$. Dem ersten Ausdruck entspricht die Bildung der Verbindungen aus o-Diaminen und Harnstoff oder $COCl_2$, der zweiten das Verhalten derselben gegen Alkalien, die Existenz von Aethern der Form $C_6H_4<^{NH}_{N}=COC_2H_5$, die Bildung derselben aus o-Diaminen und Imidokohlensäureester und ihre Umwandlung in die freien Verbindungen beim Erhitzen mit Salzsäure.

Der basische Charakter der Imidazole ist in diesen Oxyderivaten stark herabgedrückt. Die nicht substituirten β-Oximidazole lösen sich nur in concentrirten Mineralsäuren; die entstehenden Salze werden meist schon beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung des Oximidazols zerlegt. Durch den Eintritt negativer Substituenten in den Benzolkern wird die Basicität der Verbindungen noch weiter abgeschwächt; die Carboxylderivate besitzen sogar nur noch saure Eigenschaften und vermögen sich selbst in heissen concentrirten Säuren nicht mehr zu lösen; auch scheinen (den wenigen vorhandenen Angaben nach zu schliessen), die zwei Condensationsringe enthaltenden Verbindungen $C_6H_2\left(^{NH}_{NH}>CO\right)_2$ ihre basischen Eigenschaften vollständig verloren zu haben.

In den Aethern dagegen, in denen die Hydroxylgruppe (der zweiten Form) durch Alkyle wie $C_6H_4<^{NH}_{N}=COC_2H_5$ substituirt ist, tritt die basische Natur der Imidazole wieder stärker hervor. Die Verbindungen lösen sich auch in verdünnten Säuren zu Salzen, die von Wasser nicht zersetzt werden.

Weit augenfälliger als durch diese Abnahme der basischen Eigenschaften erscheint der Einfluss der Hydroxylgruppen durch den sauren Charakter der β-Oximidazole. Alle freien Formen dieser Reihe $\left(\text{z. B. } C_6H_4<^{NH}_{N}=C.OH\right)$ sind in verdünnten Alkalien schon in der Kälte löslich, und bilden in Wasser leicht lösliche Alkalisalze, die zwar durch verdünnte Mineralsäuren, nicht aber durch Kohlensäure zersetzt werden. Die Aether nehmen auch hier wieder eine vermittelnde Stellung zwischen den β-Oxyverbindungen und den unveränderten Imidazolen ein. Sie lösen sich schwieriger in Alkalien und werden aus diesen Lösungen durch eingeleitete Kohlensäure vollständig wieder abgeschieden.

In den Thioproducten wie $C_6H_4<^{NH}_{NH}>CS$ oder $C_6H_4<^{NH}_{N}=C.SH$ ist

der basische Charakter der Imidazole fast ganz verschwunden. Die Verbindungen (fest, meist krystallinisch, hoch schmelzend, nicht destillirbar, schwer löslich in Wasser) sind selbst in concentrirten Mineralsäuren (mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure) unlöslich. Dagegen lösen sie sich in verdünnten Alkalien. Letztere Eigenschaft spricht für die Existenz der Gruppe SH, die Entstehung aus o-Diaminen und $CSCl_2$ für die symmetrische Formel $R''<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CS$. Vermuthlich liegt auch hier Tautomerie vor.

Die β-Imido(Amido)imidazole sind nur in solchen Derivaten bekannt, in welchen die an das β-Kohlenstoffatom des Condensationsrings gebundene stickstoffhaltige Gruppe durch aromatische Reste ersetzt ist. Den Verbindungen sind die dem Symbol $R''<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C{=}NR'$ entsprechenden Formeln beigelegt worden. Das Verhalten der Körper dürfte indess mit gleicher Berechtigung für die Form $R''<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>C\,.\,NHR'$ sprechen. Es scheint daher auch bei dieser Gruppe von Verbindungen Tautomerie vorzuliegen.

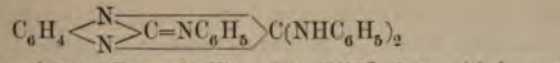
Die Körper, z. B. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C{=}NC_6H_5$; $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C{=}NC_6H_5$, $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C{=}N\,.\,C_7H_7$ etc. sind krystallinisch, schmelzen unzersetzt und können im Vacuum ohne Zersetzung zu erleiden destillirt werden. In Wasser sind sie fast unlöslich, in organischen Solventien leichter löslich. Die Verbindungen sind ausgesprochene Basen, welche sich mit einem Molecül der Säuren zu gut krystallisirenden, luft- und wasserbeständigen Salzen vereinigen. Die Sulfate sind schwer, die Chlorhydrate leichter löslich Durch Erhitzen mit concentrirter HCl auf 300° werden diese Imidazole vollständig zersetzt. — Die Verbindungen liefern mit Essigsäureanhydrid krystallinische, wenig beständige Mono-acetylverbindungen, die bereits durch Kochen mit Alkohol, leicht und vollständig durch Sodalösung unter Abscheidung der Base zerlegt werden.

Durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid gelangt man zu Dibenzoylderivaten, krystallinischen beständigen Verbindungen.

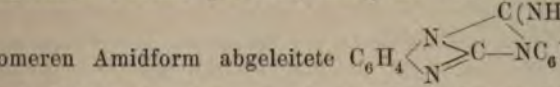
Salpetrige Säure wirkt auf die Imidimidazole unter Bildung von Mononitrosoverbindungen (vielleicht $R''<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>C\,.\,N(NO)R'$) ein.

Mit Phenylisocyanat $CONC_6H_5$ condensiren sich die Basen unter Abspaltung von Anilin zu krystallinischen Verbindungen, denen die Formel $R''<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!\!>C{=}NR'\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NC_6H_5$ beigelegt worden ist (die von der tautomeren Form der Imidimidazole abgeleitete Formel $R''<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!\!>\begin{matrix}CO-N\cdot C_6H_5\\C-NR'\end{matrix}>CO$ hat wohl mehr Wahrscheinlichkeit für sich).

Aehnliche Producte liefern die Imidimidazole auch mit Carbodiphenylimid, z. B. wird die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C{=}NC_6H_5$ in

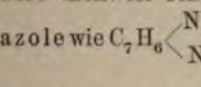
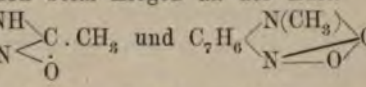


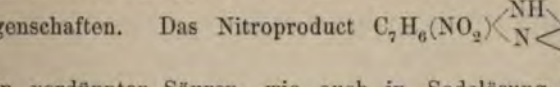
übergeführt (die angeführte Formel [Ber. 24, 2506] ist wohl besser durch



die von der tautomeren Amidform abgeleitete

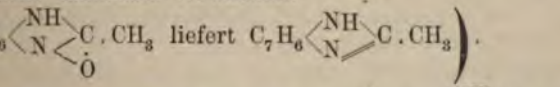
zu ersetzen). Der neu gebildete Ring der entstehenden Verbindungen ist wenig beständig (eine Eigenschaft, die dem viergliedrigen Kern gegenüber nicht auffallend erscheint). Er wird durch verdünnte Säuren und Säureanhydride unter Rückbildung der Basen zersetzt. In trockenem Zustand absorbiren die Producte 2 Molecüle HCl; die gebildeten Salze sind wenig beständig; sie verlieren die Säure theilweis schon beim Liegen an der Luft.

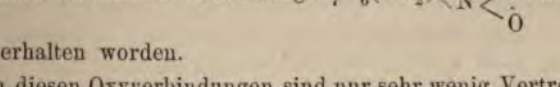
Die β-γ-Oxymidazole wie  und  ,

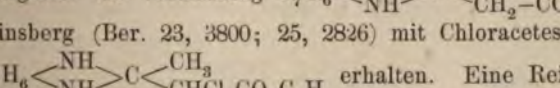
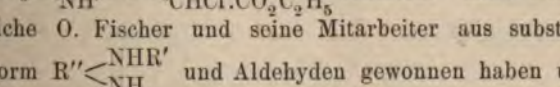
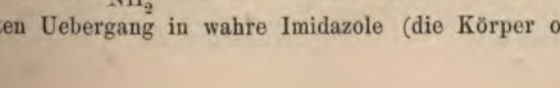
die ihrer Constitution nach als Abkömmlinge von Dihydroverbindungen der einfachen Imidazole gedeutet werden müssen, sind feste, krystallinische, hoch und zuweilen unter Zersetzung schmelzende Verbindungen. Die Körper besitzen ausgesprochen basische Eigenschaften. Sie lösen sich in verdünnten Mineralsäuren zu beständigen, gut krystallisirenden Salzen. Enthalten die Verbindungen Nitrogruppen, so zeigen sie neben den basischen zugleich saure Eigenschaften. Das Nitroproduct 

löst sich sowohl in verdünnten Säuren, wie auch in Sodalösung und in concentrirtem NH_3.

Die Verbindungen sind sehr beständig; sie verändern sich weder beim Erhitzen mit concentrirter HCl unter Druck noch beim Kochen mit alkoholischem Kali. Durch Destillation mit Zinkstaub oder Natronkalk werden sie in einfache Imidazole verwandelt.



Durch salpetrige Säure ist aus der Verbindung  eine Nitrosoverbindung erhalten worden.

Abgesehen von diesen Oxyverbindungen sind nur sehr wenig Vertreter der Dihydroimidazole bekannt. Ladenburg und Rügheimer haben aus Toluylendiamin und Acetessigester die Verbindung  , Autenrieth und Hinsberg (Ber. 23, 3800; 25, 2826) mit Chloracetessigester die Verbindung  erhalten. Eine Reihe von Verbindungen, welche O. Fischer und seine Mitarbeiter aus substituirten o-Diaminen der Form  und Aldehyden gewonnen haben und die durch ihren leichten Uebergang in wahre Imidazole (die Körper oxydiren

sich schon beim Umkrystallisiren) eine ähnliche Constitution wahrscheinlich machen, können hier und in der folgenden Uebersicht nicht berücksichtigt werden, da ihre Darsteller sie zunächst als Benzylidenverbindungen betrachten. Jedenfalls schliessen sie sich durch ihre Eigenschaften und ihre geringe Beständigkeit gegen Säuren den erwähnten Hydroimidazolen der Acetessigester aufs Engste an. (Die leichte Zersetzlichkeit der Perjodide der Imidazole beruht wohl auf ähnlichen Ursachen.)

Die angeführten Verbindungen sind krystallinisch und in Wasser schwer löslich. Schon geringes Erwärmen mit Mineralsäuren oder Alkalien genügt, um die Körper in ihre Componenten, Toluylendiamin einerseits und Acetessigester oder Chloracetessigester anderseits zu spalten.

Die Acetessigesterverbindung geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, der aus Chloracetessigester gebildete Körper schon beim Kochen der alkoholischen Lösung (ebenso verhalten sich die Fischer'schen Verbindungen) in normales Imidazol über.

$$C_7H_6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CHClCO_2C_2H_5\end{matrix} = C_7H_6\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!>\!C.CH_3 + CH_2ClCO_2C_2H_5.$$

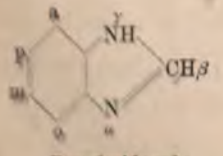
Ganz anders verhalten sich eine Reihe von Verbindungen, welche Griess und Harrow aus o-Phenylendiamin, m-p-Toluylendiamin und der sogenannten γ-Diamidobenzoësäure einerseits, Glykose, Maltose, Arabinose und Galactose anderseits hergestellt und ebenfalls als Dihydroimidazole formulirt haben $\left(C_6H_4\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>\!CH.CO.(CH(OH))_3CH_2OH;\ C_6H_4\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>\!C_5H_8O_4\right)$.

Diese gut krystallisirenden Verbindungen besitzen den deutlich basischen Charakter aller Imidazole; die Carbonsäuren sind zugleich Basen und Säuren. Die mit Mineralsäuren gebildeten Salze sind beständig und zum Theil krystallisirbar, ebenso die mit Basen entstehenden Salze der Carbonsäuren.

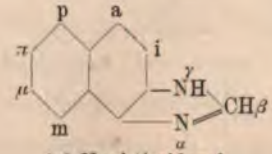
Die Verbindungen können auf ziemlich hohe Temperaturen erhitzt werden ohne Veränderung zu erleiden. Anhaltendes Kochen mit concentrirten Mineralsäuren oder mit Aetzalkalien ist ohne jede Einwirkung auf die Körper. Der bittere Geschmack der Verbindungen endlich erinnert an die vielfach beobachtete gleiche Eigenschaft normaler Imidazole. Die erwähnten Eigenschaften lassen die Deutung der Verbindungen als Hydroimidazole unwahrscheinlich erscheinen, da sie mit den bisherigen Beobachtungen über die Unbeständigkeit dieser Verbindungen und mit den vergeblichen Versuchen Imidazole durch directe Hydrirung in Reductionsproducte zu verwandeln, nicht in Einklang zu bringen sind.

Wahrscheinlich stellen die Condensationsproducte wahre Imidazole dar; die Constitution der Glykoseverbindung entspricht wohl der Formel:

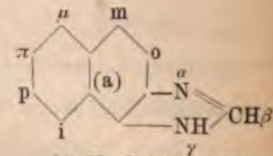
$$C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!>\!C.(CH(OH))_4CH_2OH.$$



Benzimidazol;



(α)-Naphtimidozol



(β)-Naphtimidazol.

Benzimidazol $C_6H_4<^{NH}_{N}>CH$. Aus o-Phenylendiamin und Ameisensäure (Wundt Ber. 11, 826). Rhombische Krystalle. Schmp. 167°. Siedet oberhalb 360°.

γ-Methylbenzimidazol $C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N}>CH$. Aus Benzimidazol, Methyljodid und Holzgeist (O. Fischer Ber. 22, 644) und aus HCl-o-Phenylendiamin und Formaldehyd (O. Fischer, Wreszinski Ber. 25, 2711). Prismen. Schmp. 33°. Sdp. 278° (bei 730 mm.).

Polymere Verbindung $C_{10}H_{10}N_4 = C_6H_4<^{N(CH_3)-CH-N}_{N-CH-N(CH_3)}>C_6H_4$ (?). Aus o-Phenylendiamin und Formaldehyd in neutraler Lösung (Fischer, Wreszinski Ber. 25, 2712). Dicke Tafeln oder Spiesse. Schmp. 144°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, bei raschem Erhitzen erfolgt Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn.

β-Methylbenzimidazol $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.CH_3$. Aus o-Nitroacetanilid durch Zinn und Essigsäure (Hübner Ann. 209, 353) oder von Acet-p-brom-o-nitranilid mit Sn und HCl (ibid.); aus o-Phenylendiamin und Eisessig (Ladenburg Ber. 8, 677). Lange Nadeln. Schmp. 170° (H.), 175° (L.). Unzerzetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser.

Benz-di-β-methylimidazol $C_6H_2\left(^{NH}_{N}>C.CH_3\right)_2$ (N : N : N : N = 1 : 2 : 3 : 4). Aus dem Acetylderivat $C_{14}H_8N_4O_4$ oder der Verbindung $C_{12}H_{14}N_4O_2$ (Seite 193) durch Abdampfen mit verdünnter H_2SO_4 (Nietzki, Schmidt Ber. 22, 1652). Nadeln. Schmp. 145°.

Isomeres Benzdi-β-methylimidazol $C_6H_2\left(^{NH}_{N}>C.CH_3\right)_2$ (N : N : N : N = 1 : 2 : 3 : 4; die Isomerie entspricht vielleicht dem Schema NH : N : N : NH = 1 : 2 : 3 : 4 und N : NH : NH : N = 1 : 2 : 3 : 4). Aus Diacetyldinitro-p-Phenylendiamin durch Sn und HCl (Nietzki, Hagenbach Ber. 20, 329). Lange Nadeln. Schmp. 210°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol. Unlöslich in Aether.

Benz-di-β-methylimidazol $C_6H_2\left(^{NH}_{N}>C.CH_3\right)_2$ (N : N : N : N = 1 : 2 : 4 : 5). Aus Diacetyldinitro-m-phenylendiamin durch Sn und HCl (Nietzki, Hagenbach Ber. 20, 337). Nadeln. Schmilzt oberhalb 360°.

β-γ-Dimethylbenzimidazol $C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N}>C.CH_3$. Durch Erhitzen von Methyl-o-phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid; aus β-Methylbenzimidazol und Jodmethyl bei 100° (Woldenberg Ber. 25, 2838/40). Lange glänzende Nadeln. Schmp. 112°. Siedet gegen 290°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in heissem Wasser.

Jodmethylat $C_9H_{10}N_2.CH_3J$. Grosse Prismen. Schmp. 254°.

β-Methyl-γ-äthylbenzimidazol $C_6H_4<^{N(C_2H_5)}_{N}>C.CH_3$. Aus Aethyl-o-phenylendiamin und Essigsäureanhydrid (Hempel J. pr. (2) 39, 200). Tafeln oder Prismen. Schmp. 178°.

β-Aethylbenzimidazol $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.C_2H_5$. Aus o-Phenylendiamin und Propionsäure (Wundt Ber. 11, 829), aus Propionyl-o-nitranilid mit Sn und Eisessig (Smith Am. 6, 172). Dünne Blättchen. Schmp. 168,5—169°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser.

Verbindung $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.CH(OH).CH_3$ (?). Aus HCl-o-Phenylendiamin und Milchsäure bei 130° (Georgescu Ber. 25, 957). Schmp. 177°.

Di-benzimidazol $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.C<^{NH}_{N}>C_6H_4$. Aus o-Nitrooxanilid durch Sn und

Eisessig (Hübner Ann. 209, 370). Gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, CS_2 und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, leicht in Eisessig.

β-Methyl-γ-phenyl-p-chlorbenzimidazol $C_6H_3Cl<\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N=\end{matrix}>C.CH_3$. Aus o-Amidochlordiphenylamin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Ernst Ber. 23, 3425). Farblose Nädelchen. Schmilzt unscharf bei 96°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

β-Methyl-brombenzimidazol $C_6H_3Br<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.CH_3$. Aus o-Nitro-p-bromacetanilid durch Sn und HCl (Remmers Ber. 7, 348). Blättchen. Schmp. 206°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

β-Aethyl-dibrombenzimidazol $C_6H_2Br_2<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.C_2H_5$. Aus β-Aethylbenzimidazol und Bromwasser (Smith Am. 6, 175). Krystalle. Schmp. 224—226°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Benzol, Aether, Alkohol und concentrirter NaOH.

β-Methyl-nitrobenzimidazol $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.CH_3$. Aus Nitro-o-phenylendiamin und Essigsäureanhydrid (Heim Ber. 21, 2307). Gelbbraune wasserhaltige Nadeln. Schmp. 216°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und verdünnten Säuren.

β-Methyl-γ-(-β)-naphtyl-m-nitrobenzimidazol $(NO_2)C_6H_3<\begin{matrix}N(C_{10}H_7)\\N=\end{matrix}>C.CH_3$. Aus Nitroacetylamidophenyl-β-naphtylamin durch Erhitzen auf 170°, oder durch Kochen von Nitroamidophenyl-β-naphtylamin mit Essigsäureanhydrid (Heim Ber. 21, 592). Gelbliche glänzende Nadeln. Schmp. 162°. Leicht löslich in Mineralsäuren und Essigsäure, unlöslich in Alkalien. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether.

Nitro-benz-di-β-methylimidazol $NO_2.C_6H\left(<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.CH_3\right)_2+{}^1/_2H_2O$. Durch Nitriren von Benzdimethylimidazol (Nietzki, Hagenbach Ber. 20, 331). Orangerothe Nadeln. Schmp. 276.

β-Methyl-amidobenzimidazol $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.CH_3$. $(NH_2:N:N=1:2:3)$. Durch Reduction von (v)-m-Dinitroacetanilid mit Sn und HCl (Salkowski Ber. 10, 1692). Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_2H_3O.NH.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.CH_3$. Aus v-(1, 2, 3)-Triamidobenzol und Eisessig (Salkowski Ber. 10, 1692). Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

β-Methyl-amidobenzimidazol $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.CH_3$ $(NH_2:N:N=1:3:4)$. Aus Nitro-acetyl-m-phenylendiamin durch Sn und HCl (Hobrecker Ber. 5, 923). Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

β-Methyl-γ-phenyl-m-phenylamidobenzimidazol $C_6H_5NH.C_6H_3<\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N=\end{matrix}>C.CH_3$ $+C_2H_5.OH$. Aus Nitrodiacetyldiphenyl-p-phenylendiamin durch Kochen mit Schwefelsäure und Reduction des Products (Brunck Ber. 25, 2720). Gelbliche, glänzende, rhombische Krystalle. Schmp. 162—164°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_6H_5N(C_2H_3O).C_6H_3<\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N=\end{matrix}>C.CH_3$. Durch Reduction von Nitrodiacetyldiphenyl-p-phenylendiamin mit Schwefelammonium (Brunck Ber. 25, 2721). Farblose Krystalle. Schmp. 180°.

β-Methyl-nitro-amidobenzimidazol $\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.CH_3$ $(NH_2:N:N=1:2:3)$.

Aus Diacetyl-dinitro-p-phenylendiamin mit alkoholischem NH_3 bei 150° (Biedermann, Ledoux Ber. 7, 1532; Nietzki, Hagenbach Ber. 20, 331). Rothe Nadeln. Schmp. 295°. Löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

β-Methyl-diamidobenzimidazol $(NH_2)_2.C_6H_2<^{NH}_{N}>C.CH_3$ (N:N:N:N = 1:2:3:4(?).)

Aus der vorstehenden Verbindung durch Sn und HCl (Nietzki, Hagenbach Ber. 20, 333). Leicht oxydirbar.

Verbindung $(C_2H_3O.NH)_2.C_6H_2<^{NH}_{N}>C.CH_3 = C_{12}H_{14}N_4O_2$. Aus dem Acetylderivat durch verdünnte HCl (Nietzki, Schmidt Ber. 22, 1650). Nadeln. Schmp. 176°.

Acetylverbindung $C_{14}H_8N_4O_4$ Aus H_2SO_4-Tetramidobenzol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Nietzki, Schmidt Ber. 22, 1650). Lange seideglänzende Nadeln. Schmp. 260°. Wird durch Säuren zersetzt.

Verbindung $CH_3.C<^{NH}_{N}>C_6H_2(OH)—C_6H_2(OH)<^{NH}_{N}>C.CH_3$ (?). Aus Tetramidodiphenol und Acetylchlorid (Schütz Ber. 21,3533).

γ-Phenyl-p-äthoxybenzimidazol $C_2H_5O.C_6H_3<^{N(C_6H_5)}_{N}>CH$. Durch Kochen von Aethoxy-o-amido-diphenylamin mit Ameisensäure (Jacobson, W. Fischer Ber. 25, 1000). Farblose Krystalle. Schmp. 77—78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn.

β-Methyl-γ-phenyl-p-äthoxybenzimidazol $C_2H_5O.C_6H_3<^{N(C_6H_5)}_{N}>C.CH_3$. Aus Aethoxy-o-amidodiphenylamin und Essigsäureanhydrid (Jacobson, Fischer Ber. 25, 1001). Oelig. Das Nitrat krystallisirt in derben Nadeln.

β-Methyl-γ-phenyl-o-a-diäthoxy-m-acetamidobenzimidazol

$(C_2H_5O.NH)(C_2H_5O)_2.C_6H<^{N(C_6H_5)}_{N}>C.CH_3$ $(NC_6H_5:N:O:NHC_2H_5O:O = 1:2:3:4:6)$.

Durch Erhitzen von Dioxyäthyldiamidodiphenylamin mit Essigsäureanhydrid (Nietzki, Kauffmann Ber. 24, 3826). Farblose Nadeln. Schmp. 162°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und in heissem Wasser, schwer in kaltem.

Benzimidazol-p-carbonsäure $COOH(^4).C_6H_3<^{(^3)NH}_{(^1)N}>CH$. Durch Reduction von m-Nitro-formyl-p-amidobenzoësäure (Zehra Ber. 23, 3634). Weisse Nadeln. Schwärzt sich oberhalb 300° ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

β-Methylbenzimido-p-carbonsäure $CO_2H.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.CH_3$. Aus m-Nitro-p-acetamidobenzoësäure oder p-Nitro-m-amidobenzoësäure durch Sn und Eisessig (Kaiser Ber. 18, 2944, 2948). Derbe Nadeln. Leicht löslich in siedendem Eisessig, weniger in Alkohol.

Tolimidazol $CH_3.C_6H_3<^{NH}_{N}>CH$ $(CH_3:N:N = 1:2:3)$. Aus Bromtolimidazol durch Natriumamalgam (Hübner, Schüpphaus Ber. 17, 777). Nadeln. Schmp. 143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tolimidazol $CH_3.C_6H_3<^{NH}_{N}>CH$ $(CH_3:N:N = 1:3:4)$. Aus m-p-Toluylendiamin und Ameisensäure (Ladenburg Ber. 10, 1123). Schmp. 114° (Ber. 22, 644). Löslich in Alkohol.

Ditolimidazol $C_7H_6<^{NH}_{N}>C.C<^{NH}_{N}>C_7H_6$. Aus Dinitrooxatoluid durch Sn und HCl (Hübner Ann. 209, 373) und durch Schmelzen von Oxalyltoluylendiamin (Hinsberg Ber. 15, 2691). Feine Nadeln. Schmp. 193°.

γ-Methyltolimidazol $C_7H_6\langle^{N(CH_3)}_{N}\rangle CH$. Aus Tolimidazol mit Methyljodid und Holzgeist (O. Fischer Ber. 22, 644) und aus HCl-m-p-Toluylendiamin und Formaldehyd (O. Fischer, Wreszinski Ber. 25, 2711). Flüssig. Sdp. 280°.

Polymere Verbindung $C_{18}H_{20}N_4\left(C_7H_6\langle^{N(CH_3)-CH-N}_{N-CH-N(CH_3)}\rangle C_7H_6\ ?\right)$. Aus m-p-Toluylendiamin und Formaldehyd in neutraler Lösung (O. Fischer, Wreszinski Ber. 25, 2713). Würfel oder Nadeln. Schmp. 165°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether. Destillirt teilweise unzersetzt.

β-Methyltolimidazol $C_7H_6\langle^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$. Durch Reduction von m-Nitro-p-acettoluid mit Sn und HCl (Hobrecker Ber. 5, 920) und aus m-p-Toluylendiamin und Eisessig (Ladenburg Ber. 8, 677); durch Erhitzen des Products aus m-p-Toluylendiamin und Acetessigester (Ladenburg Ber. 12, 953); aus Acetaldehyd und m-p-Toluylendiamin (Hinsberg Ber. 20, 1589). Rhombische Tafeln. Schmp. 198 bis 199° Destillirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Acetonsulfit (Bössneck Ber. 21, 1909).

β-γ-Dimethyltolimidazol $C_7H_6\langle^{N(CH_3)}_{N}\rangle C.CH_3$. Durch Behandeln von Methyl-m-nitro-p-acettoluid mit Sn und HCl (Niementowski Ber. 20, 1878) und aus o-Amidomethyl-p-toluidin durch Eisessig und Natriumacetat (Bamberger, Wulz Ber. 24, 2083). Blättchen oder Nadeln. Schmp. 142°. Sublimirt unzersetzt in Würfeln. Löslich in heissem Wasser und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Jodmethylat $C_{10}H_{12}N_2.CH_3J$. (Niementowski). Kurze Nadeln, Schmp. 221°.

β-Methyl-γ-äthyl-tolimidazol $C_7H_6\langle^{N(C_2H_5)}_{N}\rangle C.CH_3 + 3H_2O$. Aus β-Methyltolimidazol und Aethyljodid bei 150° (Hübner Ann. 210, 351); aus Acetaldehyd und m-p-Toluylendiamin (Hinsberg Ber. 20, 1588); aus Aethyl-m-nitro-p-acettoluid mit Zinkstaub und Essigsäure (Niementowski Ber. 20, 1884). Krystallisirt wasserhaltig in Nadeln, wasserfrei (aus Alkohol) in Tafeln. Schmp. 93° (corr.). Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

β-Methyl-γ-diäthyl-γ-oxytolimidazol $C_7H_6\langle^{N(C_2H_5)_2OH}_{N}\rangle C.CH_3$. Aus β-Methyltolimidazol und Aethyljodid bei 200—230° und Zersetzen des Products mit KHO (Hübner Ann. 210, 376). Langsam erstarrendes Oel.

β-Aethyltolimidazol $C_7H_6\langle^{NH}_{N}\rangle C.C_2H_5$. Aus der Dipropionylverbindung des m-p-Toluylendiamins (Bistrzycki, Ulffers Ber. 23, 1879). Verästelte Nadeln. Schmp. 166°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn, leicht in den übrigen organischen Solventien.

Verbindung $C_7H_6\langle^{NH}_{N}\rangle C.CH(OH).CH_3$ (?). Aus HCl-m-p-Toluylendiamin und Milchsäure bei 130° (Georgescu Ber. 25, 964). Gelbliche Blättchen. Schmp. 176 bis 177°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem und in Alkohol, wenig löslich in Aether.

Glykuronsäurederivat $C_7H_6(N{=}C_6H_{10}O_6)_2$. Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen der Lösung von Toluylendiamin mit glykuronsaurem Kalium (Thierfelder Z. phys. Chem. 13, 278). Krystallinisch. Zersetzt sich bei 130° ohne zu schmelzen. Links drehend.

β-Isopropyltolimidazol $C_7H_6\langle^{NH}_{N}\rangle C.CH(CH_3)_2$. Aus m-p-Toluylendiamin und Isobutyraldehyd (Hinsberg Ber. 20, 1589). Nädelchen. Schmp. 157—158°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

β-Isopropyl-γ-isobutyl-tolimidazol $C_7H_6<^{N(C_4H_9)}_{N}>C.C_3H_7$. Entsteht neben der vorstehenden Verbindung (Hinsberg Ber. 20, 1590). Oel. Unlöslich in verdünnter HCl.

β-Isobutyl-tolimidazol $C_7H_6<^{NH}_{N}>C.CH_2.CH(CH_3)_2$. Durch Reduction von m-Nitro-p-valeryltoluid mit Sn und HCl (Hübner Ann. 209, 365). Prismen. Schmp. 145 bis 146°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Tolimidazol-β-carbonsäure $C_7H_6<^{NH}_{N}>C.CO_2H + {}^1/_2H_2O$. Aus m-p-Toluylendiamin und glyoxylsaurem Kalk (Hinsberg Ann. 237, 358). Feine Nädelchen. Zersetzt sich gegen 160°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren.

Bromtolimidazol $C_7H_5Br<^{NH}_{N}>CH$ ($CH_3:N:N = 1:2:3$). Aus Brom-o-toluylendiamin und Ameisensäure (Hübner, Schüpphaus Ber. 17, 776). Feine Nadeln. Schmp. 187°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroïn.

β-Methyl-bromtolimidazol $C_7H_5Br<^{NH}_{N}>C.CH_3$ ($CH_3:N:N = 1:3:4$). Durch Erhitzen von Mono- oder Diacetylbromtoluylendiamin oder durch Reduction von Nitrobromacettoluid in der Wärme (Hartmann Ber. 23, 1049). Weisse Prismen. Schmp. 197—198°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser und Benzol.

Isomeres β-Methyl-bromtolimidazol $C_7H_5Br<^{NH}_{N}>C.CH_3$ ($CH_3:N:N = 1:3:4$). Durch Bromiren von β-Methyl-tolimidazol in CS_2-Lösung (Niementowski Ber. 25, 864). Weisse Nadeln. Schmp. 216°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, wenig in Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Wasser und CS_2.

β-Methyl-m-brom-a-tolimidazol $C_7H_5Br<^{NH}_{N}>C.CH_3$. Durch Reduction von m-Brom-m-nitro-o-acettoluid mit Sn und HCl (Niementowski Ber. 25, 871). Täfelchen oder Nadeln. Schmp. 244—246°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien.

β-Methyl-nitro-bromtolimidazol. Aus Methylbromtolimidazol v. Schmp. 216° durch rauchende HNO_3 (Niementowski Ber. 25, 867). Gelbe Nadeln. Schmp. 219°. Löslich in siedendem Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Benzol und Aether, sehr schwer in Wasser.

β-Methylnitrotolimidazol $C_7H_5(NO_2)<^{NH}_{N}>C.CH_3$. 2Isomere a) ($CH_3:N:N = 1:3:4$). Aus β-Methyl-tolimidazol mit rauchender HNO_3 (Ladenburg Ber. 8, 677); aus Diacetylnitro-m-p-toluylendiamin (Bistrzycki, Ulffers Ber. 25, 1993). Krystallisirt mit Krystallwasser (Ber. 25, 1993) in derben Nadeln. Schmp. 201—202° (Ber. 19, 724). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. b) ($CH_3:NO_2:N:NH = 1:3:4:5$.) Aus Dinitro-p-acettoluid durch alkoholisches Schwefelammonium (Bankiewicz Ber. 21, 2402). Nadeln. Schmp. 246°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Di-β-methyl-nitro-tolimidazol $CH_3.C<^{NH}_{N}>C_7H_4(NO_2)—C_7H_4(NO_2)<^{NH}_{N}>C.CH_3$. Aus Di-nitro-p-acettoluidin durch Einwirkung von Schwefelammonium und Behandeln des entstehenden Hydrazodinitroacettoluids mit HCl (Bankiewicz Ber. 21, 2407). Lange Prismen. Schmp. 242°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether.

β-Methyl-dinitrotolimidazol $(NO_2)_2.C_7H_4<^{NH}_{N}>C.CH_3$. Durch Erwärmen der Diacetylverbindung des Dinitro-m-p-toluylendiamins mit H_2SO_4 (Bistrzycki, Ulffers Ber. 25, 1992). Gelbe, zu Büscheln vereinigte Prismen. Schmp. 219°.

Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in heissem Benzol und wässerigen Alkalien.

β-Methyl-o-amido-p-tolimidazol $NH_2.C_7H_6\langle^{NH}_{N}\rangle C.CH_3 + H_2O$ ($CH_3:NH:N:NH_2 = 1:3:4:5$). Aus Dinitro-p-acettoluid durch Sn und HCl (Niementowski Ber. 19, 719). Kleine monokline Tafeln. Schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 100°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem und in Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_2H_3O.NH.C_7H_5\langle^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$. Aus β-Methyl-amidotolimidazol oder Diamido-p-acettoluid mit Essigsäureanhydrid (Niementowski Ber. 19, 721). Nadeln. Schmp. 166°.

β-Methyl-diacetamido-tolimidazol $(C_2H_3O.NH)_2C_7H_4\langle^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$. Aus seinem Acetylderivat durch verdünnte HCl (Nietzki, Rösel Ber. 23, 3219). Farblose Blättchen. Schmp. 282°.

Acetylderivat $(C_2H_3O.NH)_2.C_7H_4\langle^{N(C_2H_3O)}_{N}\rangle C.CH_3$ (?). Aus 1, 2, 3, 4-Tetramidotoluolsulfat mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Nietzki, Rösel Ber. 23, 3219). Farblose Nadeln. Schmp. 305°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

β-Methyl-m-a-xylimidazol $(CH_3)_2.C_6H_2\langle^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$ ($CH_3:CH_3:NH:N = 1:3:4:5$). Aus Acetylnitroxylidin mit Sn und HCl (Hobrecker Ber. 5, 922). Harzartige Masse. Unzersetzt destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

γ-Urethanderivat $(CH_3)_2.C_6H_2\langle^{N(CO_2.C_2H_5)}_{N}\rangle C.CH_3$. Aus der vorstehenden Verbindung durch Chlorameisensäureester (ibid.). Lange Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-Methyl-m-amido-o-p-a-ps-cumidazol

$(CH_3)_3.C_6(NH_2)\langle^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$ ($CH_3:CH_3:NH_2:CH_3:N:NH = 1:2:3:4:5:6$).

Aus Acetdinitropseudocumidid durch Sn und HCl (Auwers Ber. 18, 2663). Prismen oder Blättchen. Schmp. 215—218°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether.

β-Methyl-prehnitimidazol $(CH_3)_4C_6\langle^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$.

($CH_3:CH_3:CH_3:CH_3:N:N = 1:2:3:4:5:6$). Aus Nitroacetprehnid durch Sn und HCl (Töhl Ber. 21, 906). Das HCl-Salz bildet feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in concentrirter HCl.

β-Naphtimidazol $C_{10}H_6\langle^{NH}_{N}\rangle CH$. Durch Kochen von 1. 2- Naphtylendiamin mit Ameisensäure (O. Fischer, Wreszinski Ber. 25, 2714). Grosse Blätter. Schmp. 174°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und Wasser.

γ-Methyl-naphtimidazol $C_{10}H_6\langle^{N(CH_3)}_{N}\rangle CH$. Aus Naphtimidazol mit CH_3J und Holzgeist bei 100°. (O. Fischer, Wreszinski Ber. 25, 2715). Oel. Sdp. 286°. Löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{24}H_{20}N_4\left(C_{10}H_6\langle^{N(CH_3)-CH-N}_{N-CH-N(CH_3)}\rangle C_{10}H_6\ (?)\right)$. Aus 1, 2-Naphtylendiamin und Formaldehyd (O. Fischer, Wreszinski Ber. 25, 2713). Würfel. Schmp. 165°. Destillirt theilweise unzersetzt. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether.

β-Methyl-naphtimidazol $C_{10}H_6<^{NH}_{N}>C.CH_3$ (NH : N = 1 : 2). Aus der Bromverbindung durch Natriumamalgam (Prager Ber. 18, 2161); aus o-Nitro-α-acetnaphtalid mit Sn und HCl (Lellmann, Remy Ber. 19, 799). Allmählich erstarrende zähe Masse.

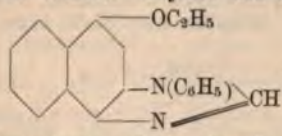
Isomeres β-Methylnaphtimidazol $C_{10}H_6<^{NH}_{N}>C.CH_3$. Aus α-Nitroso-β-Acetnaphtalid durch $SnCl_2$ und HCl (Liebermann, Jacobson Ann. 211, 67); aus Nitroso-β-Aethylnaphtylimid, aus Nitroso-β-Aethynaphtylamin und aus Nitrosoäthyl-β-naphtylamin (?) mit alkoholischer HCl (O. Fischer, Hepp Ber. 20, 1249, 2472). Dicke Säulen. Schmp. 75° (Methylalkohol enthaltend) oder (alkoholfrei) Krystallpulver. Schmp. 168°.

β-Methyl-bromnaphtimidazol $C_{10}H_5Br<^{NH}_{N}>C.CH_3$ (NH : N : Br = 1 : 2 : 4). Aus Acetbromnitro-α-naphtalid mit $SnCl_2$ und HCl (Prager Ber. 18, 2160). Kleine Nadeln. Schmp. 229°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Isomeres β-Methyl-bromnaphtimidazol $C_{10}H_5Br<^{NH}_{N}>C.CH_3$ (N : N : Br = 1 : 2 : 4). Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Brom-o-nitro-α-naphtylamin mit Zinkstaub (Meldola Chem. Soc. 47, 505). Schmilzt gegen 200°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

β-Methyl-bromnitro-naphtimidazol $C_{10}H_4Br(NO_2)<^{NH}_{N}>C.CH_3$. Aus Methylbromnaphtimidazol (Schmp. 229°), Eisessig und rauchender HNO_3 (Prager Ber. 18, 2162). Gelbe Nadeln. Schmp. 242°. Wird durch Alkohol zersetzt.

β-Methyl-amidonaphtimidazol $NH_2.C_{10}H_5<^{NH}_{N}>C.CH_3$ (NH_2 : N : NH = 1 : 3 : 4) (?). Aus Dinitro-α-acetnaphtalid mit Sn und HCl (Meldola, Streatfeild Chem. Soc. 51, 692). Sehr leicht löslich in Wasser. Oxydirt sich an der Luft.

γ-Phenyl-a-äthoxy-naphtimidazol 

. Durch Kochen von α-Aethoxy-α-amido-β-naphtylphenylamin mit Ameisensäure (Witt, Schmidt Ber. 25, 1017). Nadeln. Schmp. 184—186°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.CH(OH).C_6H_5$ (?). Durch Kochen einer H_2O-Lösung von HCl-o-Phenylendiamin und Mandelsäure (Georgescu Ber. 25, 952). Fast farblose Blättchen. Schmp. 201—202°. Unlöslich in heissem Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol.

Verbindung $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.CH_2.CH(OH).C_6H_5$. Durch Kochen einer Lösung von HCl-o-Phenylendiamin und Phenyl-β-oxypropionsäure (Georgescu Ber. 25, 953). Farbloses Pulver. Schmp. 216°. Löslich in Alkohol.

Verbindung $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.CH(OH).CH:CH.C_6H_5$ (?). Durch Erhitzen der Lösung von HCl-o-Phenylendiamin mit Phenyl-α-oxycrotonsäure auf 130—140° (Georgescu Ber. 25, 954). Gelbliche Nadeln. Schmp. 223—224°. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol.

Verbindung $C_7H_6<^{NH}_{N}>C.CH(OH)C_6H_5$ (?). Aus HCl-m-p-Toluylendiamin und Mandelsäure (Georgescu Ber. 25, 952). Fast farblose Blättchen. Schmp. 200 bis 201°. Unlöslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Benzol.

Verbindung $C_7H_6<^{NH}_{N}>C.CH_2.CH(OH).C_6H_5$ (?). Aus HCl-m-p-Toluylendiamin

und β-Phenylhydracrylsäure (G. Ber. 25, 953). Schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heissem Alkohol.

Verbindung $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.CH(OH).CH:CH.C_6H_5$ (?). Aus HCl-m-p-Toluylendiamin und Phenyl-α-oxycrotonsäure bei 130—140° (G. Ber. 25, 954). Fast farblose Krystalle. Schmp. 185—186°. Löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{46}H_{34}N_6$. Aus HCl-1, 2-Naphtylendiamin und Mandelsäure (G. Ber. 25, 955). Rothe mikroskopische Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 360°. Unlich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Benzol und Xylol, löslich in Phenol und siedendem Anilin.

Verbindung $C_{48}H_{38}N_6$. Aus HCl-1, 2-Naphtylendiamin und β-Phenylhydracrylsäure (G. Ber. 25, 956). Ziegelrothe, mikroskopische Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 360°. Löslich in siedendem Anilin.

Verbindung $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.CH(OH).CH:CH.C_6H_5$ (?). Aus HCl-1, 2-Naphtylendiamin und Phenyl-α-oxycrotonsäure bei 130—140° (G. Ber. 25, 955). Schmp. 174°.

Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_2$ $\left(\text{Phenylfurfuraldehydin } C_6H_4<\begin{matrix}N.CH_2C_4H_3O\\N>C.C_4H_3O\end{matrix}\right)$. Aus HCl-o-Phenylendiamin und Furfurol (Ladenburg, Engelbrecht Ber. 11, 1655). Krystalle. Schmp. 95—96°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Jodmethylat. Prismen. Schmp. 192—193°. Jodäthylat (ibid.).

Verbindung $C_{17}H_{14}N_2O_2$ $\left(\text{Tolylfurfuraldehydin } C_7H_6<\begin{matrix}N.CH_2.C_4H_3O\\N>C.C_4H_3O\end{matrix}\right)$. Aus HCl-m-p-Toluylendiamin und Furfurol (Ladenburg, Rügheimer Ber. 11, 1658). Krystalle. Schmp. 128,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroïn.

Chlormethylat $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3Cl$. Blättchen. In Wasser leicht löslich.
Jodmethylat. Blätter. Schmilzt bei 195,5° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser.

β-Phenyl-benzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Benzoyl-o-nitranilid durch Sn und HCl (Hübner Ann. 208, 302); aus o-Amidobenzophenon und $NH_2OH.HCl$ (Auwers. v. Meyenburg Ber. 24, 2386). Tafeln. Schmp. 280° (H.), 291° (A. M.). Wenig löslich in Wasser, Benzol und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Alkohol.

β-Phenylbenzimidazolsulfosäure $C_{13}H_9N_2.SO_3H$ (Hübner Ann. 208, 308). Leicht zersetzlich. Das Na- und Ba-Salz krystallisiren leicht.

β-(o)-Oxyphenylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_4OH$. Durch Reduction von Salicyl-o-Nitranilid mit Sn und HCl (Mensching Ann. 210, 345). Nadeln. Schmp. 222,5° Destillirt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

β-(o)-Oxyphenylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4(^2)OH$. Durch Erwärmen von o-Phenylendiamin mit Salicylaldehyd und Umkrystallisiren des Products (Woldenberg Ber. 25, 2843). Farblose Krystalle. Schmp. 164—165°. Löslich in Alkohol.

Benzimidazol-β-phenyl-(o)-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4(^2)COOH$. Aus o-Phenylendiamin und Phtalaldehydsäure (Bistrzycki Ber.23, 1044). Zersetzt sich bei 266°. Löslich in Alkohol.

Benzimidazol-β-phenyl-(p)-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4.(^4)CO_2H+1^1/_2H_2O$.

Durch Oxydation von β-(p)-Tolylbenzimidazol mit Chromsäuremischung (Stoddard Ber. 11, 293; Hanemann Ber. 10, 1712; Brückner Ann. 205, 118; Hübner Ann. 210, 337). Krystallisirt aus Wasser mit $1^1/_2H_2O$ in feinen Nädelchen, aus Alkohol mit $2H_2O$ in langen Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem, leicht in Alkohol.

Aethylester $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4.(^4)CO_2.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmp. 242 bis 243° (Stoddard).

Keton $(C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_4)_2CO$. Durch Destillation von Benzimidazol-phenyl-(p)-carbonsaurem Silber (Stoddard Ber. 11, 297; Ann. 205, 340; 210, 340). Nadeln. Schmp. 277°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in verdünnten Säuren, sehr leicht in Alkohol.

β-(p)-Tolylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4.(^4)CH_3$. Aus o-Phenylendiamin und p-Toluylsäurechlorid oder durch Reduction von p-Toluyl-o-nitranilid; durch Erhitzen von Ditolyl-o-phenylendiamin (Brückner Ann. 205, 115; Hübner Ann. 210, 328). Prismen. Schmp. 268°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

β-Phenyl-γ-methylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Durch Erhitzen von Methyl-o-phenylendiamin mit Benzaldehyd und wenig Alkohol (Woldenberg Ber. 25, 2842). Farblose Krystalle. Schmp. 170—171°. Leicht löslich in Alkohol.

β-Phenyl-γ-oxy-dimethylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)_2.OH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Das Superjodid entsteht aus Phenylbenzimidazol und Methyljodid bei 180° (Hübner Ann. 210, 355). — Die freie Base (aus dem Jodid durch KHO) schmilzt bei 152°. Unlöslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, etwas löslich in KHO.

β-Phenyl-γ-äthylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}N(C_2H_5)\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Phenylbenzimidazol und Aethyljodid bei 180° (Hübner Ber. 9, 776); durch Erhitzen von Benzenyl-diäthylphenylendiaminchlorid auf mehr als 200° (Howe Am. 5, 421). Krystalle (scheidet sich aus Lösungen meist flüssig aus). Schmp. 80—81°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; schwer in Wasser und Ligroïn.

β-Phenyl-γ-oxy-diäthylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}N(C_2H_5)OH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Das Superjodid entsteht aus Phenylbenzimidazol und Aethyljodid bei 200—210° (Hübner Ann. 210, 358); das Jodid wird durch Erhitzen der Componenten auf 120° erhalten (Howe Am. 5, 419). Die freie Base bildet kleine monokline Prismen. Schmp. 132°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton.

β-Phenyl-γ-isoamylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}N(C_5H_{11})\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Phenylbenzimidazol und Isoamyljodid bei 180° (Hübner Ann. 210, 349). Kleine rhombische Tafeln.

β-Phenyl-γ-oxy-di-isoamylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}N(C_5H_{11})_2OH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Das Superjodid entsteht aus Phenylbenzimidazol und Isoamyljodid bei 160—165° (Hübner Ann. 210, 363). Die Base bildet derbe glasglänzende Krystalle. Schmilzt rasch erhitzt bei 80—81°, nach dem Erstarren bei 91—92°, nach nochmaligem Erstarren wieder bei 80—81°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn.

β-Phenyl-γ-benzylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}N\text{—}CH_2.C_6H_5\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus HCl-o-Phenylendiamin und Benzaldehyd (Ladenburg, Engelbrecht Ber. 11, 1653). Sechsseitige Prismen. Schmp. 133—134°. Wenig löslich in Alkali, leicht in Alkohol und Benzol.

β-(p)-Methoxyphenyl-γ-(p)methoxybenzylbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}N\text{—}CH_2.C_6H_4.OCH_3\\N\end{matrix}>C.C_6H_4.OCH_3$. Aus HCl-o-Phenylendiamin und Anisaldehyd (Rügheimer, Ladenburg Ber. 11, 1660). Nadeln. Schmp. 128,5—129°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

β-Phenyl-γ-Cyanbenzimidazol $C_6H_4<\begin{matrix}N(CN)\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Phenylbenzimidazol und Jodcyan in Benzol bei 100° (Howe Am. 5, 415). Kleine, gelbe, glänzende Tafeln. Schmp. 105,5° (corr.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig.

β-Phenyl-brombenzimidazol $C_6H_3Br<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Durch Reduction von Benz-p-brom-o-nitranilid (Hübner Ber. 8, 564; 10, 1710). Kleine Nadeln. Schmp. 200°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

β-Phenyl-nitrobenzimidazol $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Phenylbenzimidazol durch rauchende HNO_3 (Hübner Ann. 208, 308). Gelbliche mikroskopische Nadeln. Schmp. 196°. Sehr schwer löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$, leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol.

β-Phenyl-amidobenzimidazol $C_6H_3(NH_2)<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$ ($NH_2:N:N=1:2:3$). Durch Reduction von Benzoyl-nitro-o-phenylenamidin mit Sn und HCl (Hübner Ann. 208, 309). Kleine Nadeln. Schmp. 240°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Benzoylderivat $C_6H_3(NH.C_7H_5O)<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Dibenzoylnitro-m-phenylendiamin mit Sn und HCl (Ruhemann Ber. 14, 2653). Blättchen. Erweicht bei 125°, ist bei 214° völlig geschmolzen.

β-γ-Diphenyl-p-äthoxybenzimidazol $C_2H_5O.C_6H_3<\begin{matrix}N.C_6H_5\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$ (?). Durch Kochen der Alkohollösung von p-Aethoxy-o-amidodiphenylamin mit Benzaldehyd (Jacobson, W. Fischer Ber. 25, 1008). Gelbliche Nadeln. Schmp. 152°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Verbindung $CO_2H.C_6H_3(N.CH.C_6H_5)_2$ (?). Aus β-Phenyl-γ-benzyltolimidazol durch Oxydation mit MnO_4K (Ladenburg Ber. 11, 594). Prismen. Schmp. 253,5 bis 254,5°. Sehr schwer löslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, ziemlich leicht in verdünnter HCl.

β-Phenyl-tolimidazol $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$ ($CH_3:N:N=1:3:4$). Durch Reduction von Benzoyl-m-nitro-p-toluid mit Sn und HCl (Hübner Ann. 208, 316); aus m-p-Toluylendiamin und Acetophenon (Ladenburg, Rügheimer Ber. 12, 951). Derbe Krystalle. Schmp. 240°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

β-(o)-Chlorphenyl-tolimidazol $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_4Cl$. Durch Destillation von o-Chlorbenzoyl-m-p-Toluylendiamin (Schreib Ber. 13, 468).

β-(m)-Amidophenyl-benzimidazol $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4(^3)NH_2$. Durch Reduction von m-Nitrobenzoyl-m-nitro-p-toluidin (Hübner Ann. 210, 336). Farblose Blätter. Schmp. 226°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol.

Tolimidazol-β-phenylsulfosaures Natrium $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_4.SO_3Na$. Aus HCl-m-p-Toluylendiamin und benzylidensulfosaurem Natrium (Kafka Ber. 24, 793). Krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in verdünnter HCl.

Tolimidazol-β-phenyl-(o)-carbonsäure $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4.(^2)CO_2H$. Aus m-p-Toluylendiamin und Phtalaldehydsäure (Bistrzycki Ber. 23, 1043). Mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 258° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, $CHCl_3$, Aceton, Aether und Toluol, sehr schwer in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig, Säuren und Alkalien.

Toluylenphtalamidon $C_7H_6<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>C.C_6H_4$ (CO). Aus der vorstehenden Säure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Bistrzycki, Cybulski Ber. 25, 1985). Gelbe Nadeln. Schmp. 188°. Löslich in heissem Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol.

Alkoholadditionsproduct. Aus dem Amidon durch Kochen mit Alkohol und wenig Kali (Bistrzycki, Cybulski Ber. 25, 1989). Weisse Nadeln. Schmp. 163—164°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Tetrahydrotoluylenphtalamidon $C_{15}H_{14}N_2O_3$. Aus dem Amidon mit Alkohol und Zinkstaub (Bistrzycki, Cybulski Ber. 25, 1990). Weisse mikroskopische Nadeln. Schmp. 186—187°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Tolimidazol-β-dimethoxyphenyl-o-carbonsäure $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4<\begin{matrix}(^2)COOH\\(OCH_3)_2\end{matrix}$. Aus m-p-Toluylendiamin und Opiansäure (Bistrzycki Ber. 24, 628). Kleine weisse Nadeln. Zersetzt sich bei 234°. Leicht löslich in heissem Eisessig, ziemlich leicht in $CHCl_3$, wenig in Alkohol, Aether und Ligroïn. Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

Toluylendimethoxyphtalamidon $C_7H_6<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>C.C_6H_2(OCH_3)_2$ (CO). Aus der vorstehenden Verbindung durch Essigsäureanhydrid (Bistrzycki Ber. 24, 629). Feine gelbe Nädelchen. Schmp. 228°. Löslich in Benzol, Alkohol, heissem Eisessig und $CHCl_3$, wenig in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Alkoholadditionsproduct. Schmp. 173°. Schwer löslich (Ber. 25, 1990).

Tetrahydrotoluylendimethoxyphtalamidon $C_{17}H_{18}N_2O_3$. Aus dem Amidon mit Alkohol und Zinkstaub (Bistrzycki, Cybulski Ber. 25, 1990). Weisse Krystallbüschel. Schmp. 248°.

β-(p)-Tolyltolimidazol $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_4.CH_3$. Aus p-Toluylsäure-m-nitro-p-toluid mit Sn und HCl (Hübner Ann. 210, 331). Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

β-Phenyl-γ-oxy-dimethyltolimidazol $C_7H_6<\begin{matrix}N(CH_3)_2OH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Das Superjodid entsteht aus Phenyltolimidazol und CH_3J bei 240° (Hübner Ann. 210, 368). Die freie Base bildet derbe Krystalle. Schmp. 144°. Unlöslich in Wasser und KHO, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitroverbindung $C_{16}H_{17}(NO_2)N_2O$. Aus der vorstehenden Base durch salpetrige Säure oder HNO_3 (Hübner Ann. 210, 371). Kleine gelbe Nädelchen. Schmp. 165°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in KHO, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Amidoverbindung $C_{16}H_{17}(NH_2)N_2O$. Aus der Nitroverbindung durch Sn und HCl (ibid.).

β-Phenyl-γ-oxydiäthyltolimidazol $C_7H_6<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2OH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Das Superjodid entsteht aus Tolimidazol und Aethyljodid bei 300° (Hübner Ann. 210, 372). Die freie Base bildet Krusten. Schmp. 152—153°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Benzol.

β-Phenyl-γ-benzyltolimidazol $C_7H_6<\begin{matrix}N-CH_2C_6H_5\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus HCl-m-p-Toluylendiamin und Benzaldehyd (Ladenburg Ber. 11, 591); aus β-Phenyltolimidazol und Benzylchlorid bei 160° (Hinsberg Ber. 19, 2026). Monokline Prismen. Schmp. 195,5°. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in heissem Alkohol.

Jodmethylat $C_{21}H_{18}N_2.CH_3J$. Dünne Nadeln. Schmilzt bei 209° unter Zersetzung (Ladenburg Ber. 11, 591).

Jodäthylat $C_{21}H_{18}N_2.C_2H_5J + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln, dicke Prismen oder Tafeln. Schmp. 180—181° (ibid.). In heissem Wasser löslich, leicht in Alkohol.

Verbindung $C_{28}H_{22}N_2O_3$ (?). Durch Erhitzen von 1 Mol. Toluylendiamin mit 2 Mol.

Salicylaldehyd auf 108—110° (Ladenburg Ber. 11, 596). Gelbe Nadeln. Schmp. 106 bis 110°. Leicht zersetzlich. Stellt vielleicht eine Benzylidenverbindung dar.

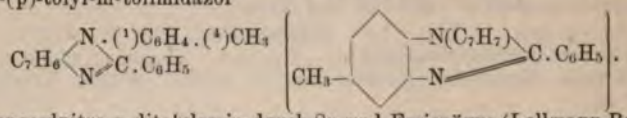
Azurin $C_{35}H_{32}N_4O_3$. Durch 18stündiges Erhitzen von 1 Theil Toluylendiamin mit 1,5—2 Theilen Salicylaldehyd auf 135° (ibid.). Kleine glänzende Täfelchen. Schmp. 250,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Aceton und Amylalkohol, schwer in $CHCl_3$ und CS_2, fast unlöslich in Ligroïn.

Verbindung $C_7H_6\langle^{N.CH.C_6H_4OCH_3}_{N=C.C_6H_4OCH_3}$. Aus Anisaldehyd und m-p-Toluylendiamin (Ladenburg, Rügheimer Ber. 11, 1660). Nadeln. Schmp. 152—156°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

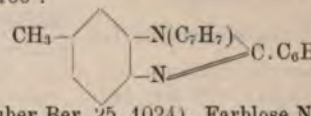
β-Dimethoxy-nitrophenylcarbonsäure-γ-dimethoxy-nitrobenzylcarbonsäure-tolimidazol $C_7H_6\langle^{N=CH_2.C_6H(NO_2)(OCH_3)_2.(CO_2H)}_{N=C.C_6H(NO_2)(OCH_3)_2.(CO_2H)}$. Durch Kochen alkoholischer Lösungen von Nitroopiansäure und m-p-Toluylendiamin (Bistrzycki, Cybulski Ber. 25, 1987). Hellgelbe Krystalle. Schmilzt bei 205—206° unter Zersetzung. Löslich in siedendem Eisessig und $CHCl_3$.

Verbindung $C_7H_6\langle^{N.CH_2C_6HBr(OCH_3)_2.CO_2H}_{N=C.C_6H_6Br.(OCH_3)_2.CO_2H}$. Aus m-p-Toluylendiamin und Bromopiansäure (Bistrzycki, Cybulski Ber. 25, 1988). Weisse Nadeln. Schmilzt bei 213° unter Zersetzung. Löslich in Eisessig und $CHCl_3$.

β-Phenyl-γ-(p)-tolyl-m-tolimidazol



Aus Benzoylnitro-p-ditolylamin durch Sn und Essigsäure (Lellmann Ber. 15, 832); und aus o-Amidoditolylamin und Benzaldehyd des Products mit HgO oder wiederholtes Umkrystallisiren (O. Fischer Ber. 25, 2826). Nadeln oder Prismen. Schmp. 165—166°.

β-Phenyl-γ-(p)-tolyl-p-tolimidazol  . Aus Amidoditolylamin und Benzaldehyd (Täuber Ber. 25, 1024). Farblose Nadeln. Schmp. 185°. Löslich in Alkohol.

Bromtolimidazol-β-phenyl-o-carbonsäure $C_7H_5Br\langle^{NH}_{N=C.(^1)C_6H_4.(^2)COOH}$. Aus Brom-m-p-toluylendiamin und Phtalaldehydsäure (Bistrzycki Ber. 23, 1043). Mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 258° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Aether, sehr schwer in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig.

Bromtoluylenphtalamidon $C_7H_5Br\langle^{N——CO}_{N=C-C_6H_4}$. Aus der vorstehenden Verbindung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Bistrzycki, Cybulski Ber. 25, 1985). Gelbe Nadeln. Schmp. 234—235°.

Alkoholadditionsproduct $C_{17}H_{15}BrN_2O_2$. Durch Kochen des Amidons mit Alkohol (Ber. 25, 1989). Weisse Krystalldrusen. Schmp. 255—256°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Isomeres Product $C_{17}H_{15}BrN_2O_2$. Durch Kochen des Amidons mit Alkohol und wenig Kali (ibid.). Kleine Prismen. Schmp. 137—139°. Leicht löslich in heissem Alkohol und $CHCl_3$.

Bromtolimidazol-β-dimethoxyphenyl-o-carbonsäure

$$C_7H_5Br\langle^{NH}_{N=C.C_6H_2(OCH_3)_2.COOH}.$$

Aus Opiansäure und m-p-Toluylendiamin (Bistrzycki Ber. 24, 629). Flache, weisse, zu Warzen vereinigte Nadeln. Schmp. 240°. Schwer löslich.

β-Phenyl-nitro-tolimidazol $C_7H_5(NO_2)<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.C_6H_5 + {}^1/_2H_2O$. Durch Erhitzen der Dibenzoylverbindung des Nitrotoluylendiamins mit alkoholischem Kali auf 110—130° (Bistrzycki, Ulffers Ber. 25, 1995). Kleine bräunlich-gelbe Nadelbüschel. Schmp. 222—223°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

β-Phenyl-m-amido-p-tolimidazol

$$C_7H_5(NH_2)<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.C_6H_5 \quad (CH_3:NH_2:N:NH = 1:3:4:5).$$

Durch Reduction von Benzoyl-dinitro-p-toluid (Kelbe Ber. 8, 877). Graue Nadeln. Schmp. 182—183°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

β-Phenyl-m-benzoylamido-p-tolimidazol

$$C_7H_5(NH.C_7H_5O)<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.C_6H_5 \quad (CH_3:NH.C_7H_5O:N:NH = 1:2:4:5)\ (?).$$

Aus Dibenzoyl-nitro-m-toluylendiamin mit Sn und HCl (Ruhemann Ber. 14, 2656). Nadeln. Erweicht bei 195°, ist bei 218° geschmolzen. Löslich in Alkohol.

β-Phenyl-a-m-xylimidazol $C_6H_2(CH_3)_2<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.C_6H_5$ $(CH_3:CH_3:NH:N = 1:3:4:5)$.

Aus Benzoylnitro-xylid (Schmp. 184,5°) mit Sn und Eisessig (Hübner Ann. 208, 320). Nadeln. Schmp. 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Isomere Verbindung $C_{15}H_{14}N_2$. Durch Reduction des bei 178° schmelzenden Benzoylnitroxylids (ibid.). Nadeln. Schmp. 214—215°. Leicht löslich in Alkohol.

β-(p)-Tolyl-xylimidazol $C_6H_2(CH_3)_2<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4(^4)CH_3$. Aus p-Toluylnitroxylid durch Sn und HCl (Brückner Ann. 205, 125; Hübner Ann. 210, 333). Lange Krystalle. Schmp. 217°. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

β-Phenyl-phenylbenzimidazol $C_6H_5.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Benzoylnitro-p-amidodiphenyl mit Sn und Eisessig (Hübner Ann. 209, 347). Blätter. Schmp. 197—198°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig.

β-Phenyl-naphtimidazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus β-Benzoylnitronaphtalid (Schmp. 174,5°) mit Sn und HCl (Ebell Ann. 208, 328). Gelbliche Krystalle. Schmp. 210. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Jodisoamylat $C_{17}H_{12}N_2.C_5H_{11}J$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (Ann. 208, 329).

β-Phenylnaphtimidazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.C_6H_5$ (mit dem vorstehenden identisch (?)).

Aus β-Benzylnaphtylamin durch Amylnitrit und alkoholische HCl und bei der Reduction von Nitrodiphenyldihydronaphtotriazin (Koll Ann. 263, 313, Meldola, Forster Chem. Soc. 1891, I, 702). Krystallisirt mit 1 Mol. Methyl-Alkohol in farblosen Tafeln oder Säulen. Schmp. 214°.

Naphtimidazol-β-phenyl-o-carbonsäure $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C(^1).C_6H_4.(^2)CO_2H$. Aus α-β-Naphtylendiamin und Phtalaldehydsäure (Bistrzycki Ber. 23, 1044). Zersetzt sich bei 280°. Löslich in heissem Eisessig.

Naphtimidazol-β-dimethoxyphenyl-o-carbonsäure

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\N=\end{matrix}>C.(^1)C_6H_2<\begin{matrix}(^2)COOH\\(OCH_3)_2\end{matrix}.$$

Aus α-β-Naphtylendiamin und Opiansäure (Bistrzycki, Cybulski Ber. 25, 1986). Weisse, mikroskopische Nädelchen. Schmilzt unter vorheriger Bräunung und unter Zersetzung bei 242°. Löslich in Eisessig.

(α-β)-Naphtylendimethoxyphtalamidon $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\text{——}CO\\N=\end{matrix}>C.C_6H_4$. Aus der vorstehenden Säure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Bistrzycki, Cybulski Ber. 25, 1986). Gelbe Nadeln. Schmp. 191—192°.

β-Phenyl-γ-phenylnaphtimidazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N=\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Phenyl-α-β-naph-

tylendiamin und Benzaldehyd (Schuckmann Ber. 25, 2829). Weisse, ster förmig gruppirte Nadeln Schmp. 142—143°. Etwas löslich in heissem Wass ziemlich schwer in Alkohol und Benzol.

β-Isopropylphenyl-γ-phenyl-naphtimidazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N\end{matrix}>C.C_6H_4.C_3H_7$. Dur

Digestion von Phenyl-α-β-naphtylendiamin mit Cuminol und wenig Alkol (Schuckmann Ber. 25, 2831). Braunrothe Blättchen. Schmp. 136°. Ziemli leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether.

β-(o)-Nitrophenyl-γ-phenylnaphtimidazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4.(^2)NO_2$.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren der aus o-Nitrobenzaldehyd und Phen α-β-naphtylendiamin erhaltenen Benzylidenverbindung (Schuckmann Ber. 2830). Gelbe glänzende Nadeln. Schmp. 242°. Leicht löslich in Benzol, zie lich schwer in Alkohol.

β-(m)-Nitrophenyl-γ-phenyl-naphtimidazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4.(^3)NO_2$.

Analog aus Phenyl-α-β-naphtylendiamin und m-Nitrobenzaldehyd (Schuckma Ber. 25, 2831). Gelbe Tafeln. Schmp. 209°.

β-(p)-Nitrophenyl-γ-phenyl-naphtimidazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4.(^4)N($

Aus Phenyl-α-β-naphtylendiamin und p-Nitrobenzaldehyd (ibid.). Gelbe Nade Schmp. 238°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

β-(o)-Oxyphenyl-γ-phenyl-naphtimidazol. Aus Phenyl-α-β-naphtylendiamin und Sa cylaldehyd (Ber. 25, 2830). Gelblich-weisse Blättchen. Schmp. 175—17 Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

β-Phenyl-γ-(p)-tolylnaphtimidazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}(^1)N\\(^2)N\end{matrix}>\begin{matrix}.(^1)C_6H_4.(^4)CH_3\\C.C_6H_5\end{matrix}$. Durch Erhitz

von p-Tolyl-α-β-Naphtylendiamin mit Benzaldehyd (Kübel Ber. 25, 2833). F weisse Prismen. Schmp. 155°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligro schwerer in Alkohol.

β-(m)-Nitrophenyl-γ-(p)-tolylnaphtimidazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-C_6H_4.CH_3\\N\end{matrix}>C.C_6H_4.NO_2$. Aus p-Tol

α-β-naphtylendiamin und m-Nitrobenzaldehyd (Kübel Ber. 25, 2833). Ge braune, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmp. 197°. Unlöslich in Wass löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn.

β-(o)-Oxyphenyl-γ-(p)-tolylnaphtimidazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(C_7H_7)\\N\end{matrix}>C.C_6H_4.OH$. Aus p-Tolyl-α-

naphtylendiamin und Salicylaldehyd (Kübel Ber. 25, 2834). Glänzende, ge grüne Nadeln. Schmp. 217°. Löslich in Benzol, Ligroïn und Aether, unlösli in Wasser.

β-Phenyl-γ-naphtyl-naphtimidazol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(C_{10}H_7)\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. Aus Benzoyl-o-nitr

β-β-dinaphtylamin durch Sn und HCl (Ris Ber. 20, 2626). Krystallisirt m 1 Mol. Benzol in feinen Nadeln, die bei 113—114° schmelzen. Die benzolfre Verbindung schmilzt bei 163°. Sublimirt in kleinen Blättchen. Ziemlich leic löslich in Alkohol und Aether.

β-(o)-Oxyphenyl-phenanthrimidazol $C_{14}H_8<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4(^2)OH$. Aus Phenanthre

chinon, Salicylaldehyd und Ammoniak (Japp, Streatfeild Chem. Soc. 41, 146). Fei Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270—276°. Schwer löslich in Alkoh leichter in Benzol, leicht in Eisessig und Aether. In kochender KHO lösli

Methyläther $C_{21}H_{12}N_2.OCH_3$. Aus Salicylaldehydmethyläther, Phenanthrenchin und NH_3 (J. St.). Gelbe Nadeln. Schmp. 207—208,5°. Leicht löslich in E essig und heissem Benzol, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

Benzoat $C_{21}H_{12}N_2.O.C_7H_5O$. Aus dem Imidazol und Benzoësäureanhydrid (J. St Kleine Krystalle. Schmp. 218—220°. Löslich in Benzol.

β-(p)-Oxyphenyl-phenanthrimidazol $C_{14}H_8<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.(^1)C_6H_4(^4)OH$. Aus p-Oxybenzaldehyd. Phenanthrenchinon und Ammoniak (Japp, Streatfeild). Feine Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung über 350°. Löslich in heissem Eisessig. Leicht löslich in verdünnten Alkalien, aus der Lösung durch CO_2 fällbar.

Acetat $C_{21}H_{12}N_2O.C_2H_3O$. Durch Erhitzen des Imidazols mit Acetylchlorid (ibid). Kleine Nadeln Schmilzt unter Zersetzung bei 205—210°. Sehr leicht löslich in Eisessig.

β-Oxybenzimidazol (o-Phenylenharnstoff).

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO \text{ oder } C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.OH$$

Durch Erhitzen von o-Amidophenylurethan $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}.CO.OC_2H_5$. (Rudolph Ber. 12, 1296); durch Erhitzen von o-Amidodiphenylharnstoff

$$NH_2.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$$

(Lellmann, Würthner Ann. 228, 221); aus o-Phenylendiamin und $COCl_2$ (Hartmann Ber. 23, 1047); aus seinem Aethyläther durch Erhitzen mit concentrirter HCl im Rohr (Sandmeyer Ber. 19, 2654). Weisse glänzende Blättchen. Schmp. 307—308°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, Benzol und Toluol.

Aethyläther $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.OC_2H_5$. Durch Einwirkung von Imidokohlensäurediäthylester auf die Lösung von o-Phenylendiamin und HCl-o-Phenylendiamin (Sandmeyer Ber. 19, 2654). Silberglänzende Blättchen. Schmp. 160°.

Dioxybenzdiimidazol

$$CO<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO = C_6H_2<\left(\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.OH\right)_2 (N:N:N:N = 1:2:4:5).$$

Aus symmetrischem HCl-Tetraamidobenzol und $COCl_2$ (Nietzki, Müller Ber. 22, 442). Flockiger Niederschlag. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in KHO.

Oxy-nitrobenzimidazol $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO$ (NH:NH:NO_2 = 1:2:4). Durch Erhitzen von p-Nitro-o-amidophenylurethan über den Schmelzpunkt oder durch Erwärmen mit verdünnten Säuren (Hager Ber. 17, 2630). Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 300°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und kalter NaOH.

β-Oxy-nitrooxybenzimidazol $NO_2.C_6H_2(OH)<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO$ (Griess J. pr. (2) 5, 1). Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol, wenig in Aether.

β-Oxy-amidobenzimidazol $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO$ (NH_2:NH:NH_2 = 1:2:4). Aus o-p-Dinitrocarbanilsäureester durch Sn und HCl (Hager Ber. 17, 2631). Das HCl-Salz bildet kleine, zu Warzen vereinigte Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Dicarbonyltriamidobenzol $C_6H_3<\begin{matrix}NH>CO\\N\\NH>CO\end{matrix}$. Aus β-Oxy-amidobenzimidazol (NH_2:NH:NH = 1:2:4) und $COCl_2$ bei 120° (Jentzsch J. pr. (2) 38, 135). Blättchen. Unlöslich in Wasser, Säuren, Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Alkalien.

Oxy-amidooxybenzimidazol $NH_2.C_6H_2(OH)<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO$. Aus der Nitroverbindung durch Sn und HCl (Griess J. pr. (2) 5, 1). Graue Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

β-Oxybenzimidazol-carbonsäure $CO_2H.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO$ (NH:NH:CO_2H = 1:2:4). Aus β-Amidouramidobenzoësäure $NH_2.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ durch Kochen mit HCl oder Barytwasser (Griess Ber. 5, 195), und aus Diamidobenzoësäure

und $COCl_2$ (Zehra Ber. 23, 3631). Mikroskopische Nadeln oder Tafeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Cumol, sehr schwer löslich in kochendem Eissessig.

β-Oxy-tolimidazol $C_7H_6\langle^{NH}_{NH}\rangle CO = C_7H_6\langle^{NH}_{N}\rangle C.OH$ ($CH_3:N:N = 1:3:4$). Durch Schmelzen von m-p-Toluylendiamin mit Harnstoff (Sandmeyer Ber. 19, 2652). Durch Erhitzen von Phenyl-m-amido-p-tolylharnstoff

$$C_7H_6\langle^{NH_2}_{NH}\rangle .CO.NHC_6H_5$$

(Leuckart J. pr. (2) 41, 324) und von Diphenyl-m-Amido-p-tolylharnstoff $CH_3.C_6H_3(NH_2)NH.CO.N(C_6H_5)_2$ (Lellmann, Bonhöffer Ber 20, 2125); aus m-p-Toluylendiamin und $COCl_2$ (Hartmann Ber. 23, 1048); aus seinem Aethyläther durch concentrirte HCl bei 130° (Sandmeyer Ber. 19, 2652). Mikroskopische Nadeln. Schmp. 290° (291—292° (H)). Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in Benzol, Toluol und Wasser, leicht in heissem Alkohol.

Aethyläther $C_7H_6\langle^{NH}_{N}\rangle C.OC_2H_5$. Durch Einwirkung von Imidokohlensäurediäthylester auf m-p-Toluylendiamin (Sandmeyer Ber. 19, 2652). Kurze Nadeln. Schmp. 163°. Schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, löslich in Aether und Alkali, wird aus alkalischer Lösung durch CO_2 gefällt.

β-Oxy-bromtolimidazol $C_7H_5Br\langle^{NH}_{NH}\rangle CO$ ($CH_3:N:N:Br = 1:3:4:5$). Aus Bromtoluylendiamin und $COCl_2$ (Hartmann Ber. 23, 1048). Schmp. 324—325°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, schwer in Aether und Benzol.

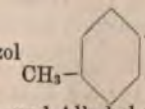
β-Thio-benzimidazol $C_6H_4\langle^{NH}_{NH}\rangle CS$. Durch Erhitzen von o-Phenylendiaminrhodanid auf 120—130° (Lellmann Ann. 221, 9); aus o-Phenylendiamin und $CSCl_2$ (Billeter, Steiner Ber. 20, 231) Blätter. Bräunt sich gegen 260°, schmilzt unter Zersetzung gegen 290° (L.), 298° (B. St.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

β-Dithio-benzdiimidazol $C_6H_2\langle\left(^{NH}_{NH}\right\rangle CS\right)_2$ ($N:N:N:N = 1:2:4:5$). Aus HCl-s-Tetramidobenzol, CS_2, Natriumacetat und Alkohol (Nietzki, Müller Ber. 22, 442). Pulver. Nur in Alkalien löslich.

β-Thio-γ-phenyl-p-äthoxybenzimidazol $C_2H_5O.C_6H_3\langle^{N(C_6H_5)}_{NH}\rangle CS$. Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von p-Aethoxy-o-amidodiphenylamin mit CS_2 (Jacobson, W. Fischer Ber. 25, 1001). Weisse asbestartige Nadeln. Schmp. 223°. Schwer löslich in Alkohol.

β-Thio-tolimidazol $CH_3.C_6H_3\langle^{NH}_{NH}\rangle CS$ ($CH_3:N:N = 1:2:3$). Durch Erhitzen von HCl-1, 2, 3-Toluylendiamin mit Rhodanammonium auf 100° und Erhitzen des Products auf 120° (Lellmann Ann. 228, 244). Kleine Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 326°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in warmer NaOH.

β-Thiotolimidazol $CH_3.C_6H_3\langle^{NH}_{NH}\rangle CS$ ($CH_3:N:N = 1:3:4$). Durch Erhitzen von m-p-Toluylendiaminrhodanid auf 120—130° (Lellmann Ann. 221, 10); aus m-p-Toluylendiamin und $CSCl_2$ (Billeter, Steiner Ber. 20, 231). Silberglänzende Blättchen. Bräunt sich bei 275—280°, schmilzt bei 284°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und $CHCl_3$. Sehr leicht löslich in kalter NaOH.

β-Thio-γ-(p)-tolyl-tolimidazol  Aus o-Amido-p-ditolylamin durch Kochen mit CS_2 und Alkohol (O. Fischer, Sieder Ber. 23, 3799). Weisse

Prismen. Schmp. 270°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in heissem Alkohol und Benzol.

β-Thio-γ-(p)-tolylnaphtimidazol $C_{10}H_6\langle\begin{matrix}N(C_7H_7)\\NH\end{matrix}\rangle CS$. Durch Kochen von p-Tolyl-α-β-naphtylendiamin mit CS_2 (Kübel Ber. 25, 2832). Gelbliche Nadeln. Schmp. 307°. Unlöslich in Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und NaOH.

β-Phenylimidobenzimidazol $C_6H_4\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\rangle C{=}NC_6H_5(C_6H_4\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\rangle C.NHC_6H_5)$.

Durch Erhitzen von Carbodiphenylimid mit o-Phenylendiamin auf 210—220° (Keller Ber. 24, 2499). Kleine weisse Nadeln oder dicke Prismen. Schmp. 188°. Fast unlöslich in siedendem Wasser und Ligroïn; wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol.

Acetylderivat $C_{13}H_{10}N_3(C_2H_3O)$. Aus der Base durch Essigsäureanhydrid (Keller Ber. 24, 2502). Kurze zu Büscheln vereinigte Prismen. Schmp. 160°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und warmem Aether, fast unlöslich in Ligroïn

Dibenzoylderivat $C_{13}H_9N_3(C_7H_5O)_2$. Aus der Base durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130—140° (ibid.) Weisse, zu Büscheln vereinigte, glänzende Nadeln. Schmp. 171°. Reichlich löslich in heissem Benzol, löslich in Alkohol, wenig in Aether und Ligroïn.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{10}N_3(NO)$. Aus Phenylimidobenzimidazol durch $NaNO_2$ und Eisessig (Ber. 24, 2503). Aus feinen Nadeln bestehende gelbe Flocken.

Verbindung $C_6H_4\langle\begin{matrix}N\text{———}CO\\C{=}N.C_6H_5\\N\text{———}CO\end{matrix}\rangle N.C_6H_5$. Durch kurzes Kochen von Phenylimidobenzimidazol mit Phenylisocyanat (Keller Ber. 24, 2504). Dünne weisse Nadeln. Sintert bei 264°, schmilzt bei 266°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in den heissen Flüssigkeiten.

Verbindung $C_6H_4\langle\begin{matrix}N\text{———}\\C{=}N.C_6H_5\\N\text{———}\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$. Durch Erhitzen von Phenylimidobenzimidazol mit Carbodiphenylimid auf 210° (K. Ber. 24, 2506). Weisse Nadeln oder zu Büscheln vereinigte Prismen. Schmp. 188°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether; leicht in siedendem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Verbindung $C_6H_4\langle\begin{matrix}N\text{———}\\C{=}N.C_6H_5\\N\text{———}\end{matrix}\rangle C(NH.C_7H_7)_2$. Durch Erhitzen von Phenylimidobenzimidazol mit Carbodi-p-tolylimid (K. Ber. 24, 2508). Weisse Nadeln oder dünne, zu Büscheln vereinigte Prismen. Schmp. 185—187°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in Aceton, Eisessig, heissem Alkohol und Benzol.

β-(p)-Tolylimido-benzimidazol

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\rangle C{=}N(^1)C_6H_4.(^4)CH_3\left(=C_6H_4\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\rangle C.NHC_7H_7\right).$$

Durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Carbodi-p-tolylimid auf 210° (K. Ber. 24, 2509). Weisse, kurze, dicke Tafeln. Schmp. 209°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, wenig löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig, in Aceton und $CHCl_3$.

Acetylderivat $C_{14}H_{12}N_3(C_2H_3O)$. Aus Tolylimidobenzimidazol und Essigsäureanhydrid (K. Ber. 24, 2511). Feine weisse Nadeln. Schmp. 152°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibenzoylderivat $C_{14}H_{11}N_3(C_7H_5O)_2$. Durch Erhitzen der Base mit Benzoësäureanhydrid auf 140° (S. 2512). Lange weisse Prismen. Schmp. 191°. Wenig löslich in Aether und Ligroïn, reichlich in heissem Benzol.

Galacto-γ-diamidobenzoësäure $C_6H_2\left\langle\begin{matrix}COOH\\NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_{10}O_5$ $\begin{matrix}(1)\\(2)\\(3)\end{matrix}$. Aus Galactose und γ-Diamidobenzoësäure (Griess, Harrow Ber. 20, 3117). Nadeln oder Warzen. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether.

Arabino-γ-diamidobenzoësäure $C_6H_3\left\langle\begin{matrix}COOH\\NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C_5H_8O_4$ $\begin{matrix}(1)\\(2)\\(3)\end{matrix}$. Aus Arabinose und γ-Diamidobenzoësäure (Griess, Harrow Ber. 20, 3114). Nadeln oder schiefe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_7H_6\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$ ($CH_3:N:N = 1:3:4$). Aus m-p-Toluylendiamin und Acetessigester (Ladenburg, Rügheimer Ber. 12, 953). Federartig vereinigte Nadeln. Schmp. 82°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_7H_6\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CHCl.CO_2C_2H_5\end{matrix}\right.$ ($CH_3:N:N = 1:3:4$). Aus m-p-Toluylendiamin und Chloracetessigester (Autenrieth. Hinsberg Ber. 25, 606). Farblose Nadeln. Schmp. 110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether.

Glykodiamidotoluol $C_7H_6\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_{10}O_5$. Aus essigsaurem m-p-Toluylendiamin und Glykose (Griess, Harrow Ber. 20, 2209). Kleine Warzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Arabinodiamidotoluol $C_7H_6\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C_5H_8O_4$. Aus Arabinose und m-p-Toluylendiamin (Griess, Harrow Ber. 20, 3114). Kleine Nadeln. Schmp. 238°. Schwer löslich in Wasser,

Toluylenauramin $C_7H_6\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C(C_6H_4.N(CH_3)_2)_2$. Aus m-p-Toluylendiamin und Auramin (Fehrmann Ber. 20, 2853). Kleine braune Blättchen. Leicht zersetzlich.

β, γ) Indazole und Isindazole.

Die Indazole und Isindazole leiten sich vom Indol durch Eintritt eines zweiten Stickstoffatoms in den Pyrrolkern ab.

Die Constitution des Indazols wird durch die Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\N\end{matrix}\right\rangle NH$; die des Isindazols durch das Symbol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\right\rangle N$ ausgedrückt.

Derivate des Condensationskerns können durch Substitution der CH- und der Imidgruppe entstehen. Die CH-Gruppe ist in den bekannten Verbindungen durch Alkyle, die Carboxylgruppe, Reste von Carbonsäuren ($CH_2.COOH$) und durch Brom (?), das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Metalle, Alkyl- und Phenylreste, Säureradikale und die Nitrosogruppe substituirt.

Durch Einwirkung reducirender Agentien ist aus Phenylindazol ein Dihydroproduct des Condensationskerns von der Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$ erhalten worden.

a. Indazole werden dargestellt:

1. Aus den o-Hydrazinzimmtsäuren durch Erhitzen oder durch Oxydation.

o-Hydrazinzimmtsäure $C_6H_4<^{NH.NH_2}_{CH:CH.COOH}$ entsteht aus o-Amidozimmtsäure durch Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure und Eintragen der Diazolösung in eine kalte gesättigte Lösung von neutralem Natriumsulfit. Als Product dieser Reaction erhält man eine klare dunkelrothe Lösung, welche diazosulfosaures Salz enthält und durch Reduction mit Zinkstaub und kalter starker Salzsäure unter Bildung von hydrazinsulfosaurem Salz entfärbt wird:

$$C_6H_4<^{N:N.SO_3Na}_{CH:CH.COONa} + H_2 = C_6H_4<^{NH.NH.SO_3Na}_{CH:CH.CO_2Na}.$$

Aus diesem neutralen Salz wird das schwer lösliche saure erhalten, das durch Salzsäure und essigsaures Natron in o-Hydrazinzimmtsäure übergeführt wird.

Erhitzt man o-Hydrazinzimmtsäure für sich, so schmilzt sie unter Aufschäumen und geht unter Abspaltung von Essigsäure in Indazol über (E. Fischer, Kuzel Ann. 221, 280).

$$C_6H_4<^{CH:CH.COOH}_{NH.NH_2} = C_6H_4<^{CH}_{N}>NH + CH_3COOH.$$

Löst man Hydrazinzimmtsäure in Alkali und schüttelt die stark reducirende Flüssigkeit mit Luft, so lange bis ihre reducirenden Eigenschaften verschwunden sind, so wird aus der Reactionslösung durch Salzsäure Indazolessigsäure gefällt, entstanden entsprechend dem Schema:

$C_6H_4<^{CH:CH.COOH}_{NH.NH_2} + O = C_6H_4<^{C.CH_2COOH}_{N}>NH + H_2O$ (E. Fischer, Tafel Ann. 227, 325). Die Neigung zur Bildung dieser Verbindung ist so gross, dass die Oxydation selbst bei Gegenwart starker Reductionsmittel wie Natriumamalgam stattfindet.

Indazolessigsäure wird auch aus dem oben erwähnten sauren diazosulfosauren Natron $C_6H_4<^{N:N.SO_3Na}_{CH:CH.COOH}$ erhalten, das beim Erwärmen mit HCl seine Sulfogruppe in Form von Schwefelsäure verliert und direct in die Säure übergeht:

$$C_6H_4<^{N:N.SO_3Na}_{CH:CH.COOH} + H_2O = C_6H_4<^{N}_{C}>NH \quad + HSO_4Na.$$
$$\qquad\qquad\qquad

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH\,.\,NHSO_3Na\\CO\,.\,CH_3\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\\cdot\\C\end{matrix}\!>\!\begin{matrix}NH\\CH_3\end{matrix} + HSO_4Na,$$

zersetzt sich aber auch schon beim Stehen ihrer wässerigen Lösung, deren reducirende Eigenschaften allmählich verschwinden. Die Flüssigkeit enthält dann ein Salz $C_8H_7N_2SO_3Na$ (vermuthlich methylindazolsulfosaures Natrium $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\\cdot\\C\end{matrix}\!>\!\begin{matrix}NSO_3Na\\CH_3\end{matrix}$, aus dem durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure Methylindazol entsteht (Ann. 227, 305).

3. Aus dem o-Nitrobenzylanilin und den am Benzolkern des Anilinrestes chlorirten, bromirten und äthoxylirten Derivaten desselben durch Reduction der alkoholischen Lösung mit Zinn und Salzsäure. Die Reaction verläuft unter Abspaltung von Wasser nach der Formel:

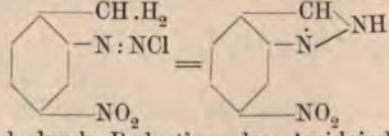
$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NO_2\\CH_2\,.\,NH\,.\,C_6H_4X\end{matrix} + H_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\\cdot\\CH\end{matrix}\!>\!N\,.\,C_6H_4X + 2H_2O.$$

Es ist auf diese Weise das β-Phenylindazol, Chlor-, Brom- und Oxy-β-phenyl- und das Phenetylindazol hergestellt worden.

Das Phenylindazol wurde durch Natrium und Alkohol in sein Dihydroderivat $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}\!>\!N\,.\,C_6H_5$ übergeführt. (Paal Ber. 24, 959).

4. Nitroindazol (aus dem eine Reihe andrer Indazole gewonnen wird) ist aus Nitro-o-Toluidin erhalten worden (in dem eine Methylgruppe die o-Stellung zur Amidogruppe einnimmt). Die Reaction wurde von Witt, Nölting und Grandmougin bei der Diazotirung der Verbindung entdeckt (Ber. 23, 3635).

Nitro-o-Toluidin wird durch salpetrige Säure und Kochen der wässerigen Lösung des Products nur dann in normaler Weise quantitativ in Nitro-o-kresol übergeführt, wenn die Nitritlösung direct in die heisse saure Lösung der Base eingetragen wird. Wird die Operation dagegen in der Kälte vorgenommen und nach vollendeter Diazotirung allmählich erwärmt, so entsteht neben Nitro-o-kresol in reichlicher Menge Nitroindazol, indem die gebildete Diazoverbindung keinen Stickstoff, sondern den Säurerest und ein H-Atom der Methylgruppe abspaltet, entsprechend der Gleichung:



$+ HCl.$

Aus der Nitroverbindung wird durch Reduction das Amidoindazol, aus letzterem Oxyindazol und die freie Base, das Indazol selbst, erhalten.

Eine ähnliche Umsetzung erleidet das Toluol-o-diazo-o-toluid $CH_{3(1)}C_6H_{4(2)}N:N\,.\,NH\,.\,C_6H_4CH_3$ und die Dinitroverbindung desselben $C_7H_6\!<\!\begin{matrix}NO_2\\N:N\,.\,NH\,.\,C_7H_6NO_2\end{matrix}$.

Die erstere wird beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Indazol und Acet-o-Toluidin, die letztere beim Kochen mit Eisessig in Nitroindazol und Nitro-o-Toluidin gespalten.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\N:N\end{matrix}\!>\!.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 + O(COCH_3)_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH\\N\end{matrix}\!>\!NH$$
$$+ C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\NH\,.\,COCH_3\end{matrix} + CH_3COOH$$

$$(NO_2)C_6H_3\!<\!\begin{matrix}CH_3\\N:N\,.\,NH\,.\,C_7H_6\,.\,NO_2\end{matrix} = C_6H_3(NO_2)\!<\!\begin{matrix}CH\\N\end{matrix}\!>\!NH + NH_2\,.\,C_7H_6(NO_2)$$

(Heusler Ber. 24, 4160; 25, 3155).

Isindazole sind erhalten worden:

1. Aus denjenigen Derivaten der o-Hydrazinzimmtsäure und des o-Hydrazinacetophenons, welche in der mittelständigen Stickstoffgruppe substituirt sind $\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\,.\,NH_2\\CH:CH\,.\,COOH\end{matrix}\!>\!;\ C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\,.\,NH_2\\CO\,.\,CH_3\end{matrix}\!>\!\right)$.

a) Die Verwandlung der Derivate der o-Hydrazinzimmtsäure in Isindazole vollzieht sich unter dem oxydirenden Einflusse der Luft.

Die Verbindungen entstehen aus den Nitrosoderivaten der in der Amidogruppe substituirten o-Amidozimmtsäure durch gelinde Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure (unter Luftabschluss):

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\,.\,NO\\CH:CH\,.\,CO_2H\end{matrix}\!>\! + 2H_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\,.\,NH_2\\CH:CH\,.\,COOH\end{matrix}\!>\! + H_2O.$$

Die Lösungen dieser (in freiem Zustand isolirbaren) Verbindungen wirken stark reducirend.

Beim Schütteln der (alkalischen) Flüssigkeiten mit Luft verschwindet diese Reductionsfähigkeit nach kurzer Zeit. Aus den Reactionslösungen werden durch Ansäuren α-substituirte Isindazolessigsäuren abgeschieden,

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\,.\,NH_2\\CH:CH\,.\,COOH\end{matrix}\!>\! + O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\\C\,.\,CH_2\,.\,COOH\end{matrix}\!>\!N + H_2O,$$

aus denen durch Oxydation α-substituirte Isindazolcarbonsäuren

$$\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\\C\,.\,COOH\end{matrix}\!>\!N\right)$$

und weiterhin durch CO_2-Abspaltung Isindazolbasen $\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\\CH\end{matrix}\!>\!N\right)$ erhalten werden können (Ann. 227, 332).

b) Die Umwandlung der substituirten o-Hydrazinacetophenone vollzieht sich spontan ohne Mitwirkung oxydirender Agentien und ohne dass es gelingt, die Hydrazinverbindungen selbst zu isoliren.

Man erhält die Reactionsproducte aus den in der Amidogruppe monosubstituirten o-Amidoacetophenonen durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die schwach sauren Lösungen und Reduction der entstehenden Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure (Ann. 227, 334).

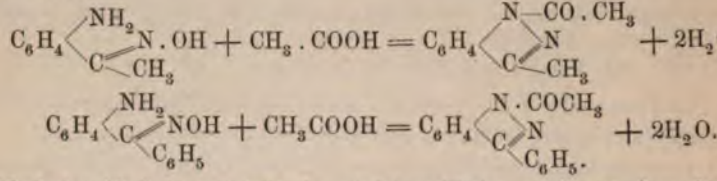
$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\,.\,NO\\CO\,.\,CH_3\end{matrix}\!>\! + 2H_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\,.\,NH_2\\CO\,.\,CH_3\end{matrix}\!>\!.$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\,.\,NH_2\\CO\,.\,CH_3\end{matrix}\!>\! = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\\C\,.\,CH_3\end{matrix}\!>\!N + H_2O.$$

Die gebildeten Körper, α-γ-disubstituirte Isindazolbasen, werden aus den alkalisch gemachten Flüssigkeiten durch Wasserdampf abgetrieben.

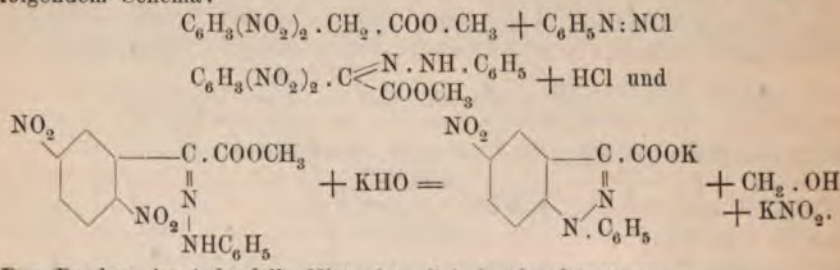
2. Aus den Oximen des o-Amidoacetophenons und o-Amidobenzophenons bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf die Lösung derselben in einem Gemenge von Eisessig und Essigsäureanhydrid (Auwers, Meyenburg Ber. 24, 2370). Die Raction vollzieht sich unter Abspaltung der Hydroxylgruppe des Oximidrestes und eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe und unter gleichzeitiger Acetylirung des zweiten H-Atoms derselben.

Es ist auf diese Weise das acetylirte Methyl- und Phenylisindazol erhalten worden:



Die Methylverbindung entsteht in gleicher Weise auch aus dem fertig bereiteten acetylirten Oxim des o-Amidoacetophenons (Ber. 24, 2379).

3. Eine Verbindung, welche vermuthlich zu den Isindazolen gehört, ist von V. Meyer (Ber. 22, 319) beim Behandeln der aus o-p-Dinitrophenylessigester und Diazobenzolchorid entstehenden Hydrazinverbindung mit alkoholischem Kali erhalten worden. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Das Product ist jedenfalls Nitrophenylisindazolcarbonsäure.

Indazol $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle NH$ und seine durch Eintritt von Kohlenwasserstoffresten in den Condensationskern gebildeten (von höheren Benzolkohlenwasserstoffen abgeleitete Verbindungen sind nicht bekannt) Homologen sind meist feste krystallinische Verbindungen, die wenigstens in kleineren Mengen sämmtlich unzersetzt flüchtig sind und mit Wasserdämpfen destillirt werden können. Die Basen zeichnen sich durch penetranten süsslichen Geruch und, soweit sie daraufhin untersucht sind, durch intensiv bitteren Geschmack aus.

Die Schmelzpunkte der Basen werden durch eintretende Kohlenwasserstoffreste erniedrigt. $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle NH$ schmilzt z. B. bei 146,5°,

$C_6H_4\langle^{C(CH_3)}_{N}\rangle NH$ bei 113°; $C_6H_4\langle^{C(CH_3)}_{N}\rangle N(CH_3)$ bei 79—80°;

$C_6H_4\langle^{CH}_{N}\rangle N.C_6H_5$ bei 83—84°.

Der Eintritt von Aethylgruppen erniedrigt von den bisher eingeführten Resten die Schmelzpunkte am stärksten. Die Verbindungen $C_6H_4\langle^{CH}_{N}\rangle N.C_2H_5$ und $C_6H_4\langle^{C.CH_3}_{N}\rangle N.C_2H_5$ konnten nicht mehr im krystallisirten Zustand erhalten werden.

Indazol besitzt schwach basische Eigenschaften. Es ist in Säuren (concentrirten und mässig verdünnten) leicht löslich und bildet mit ihnen krystallisirende Salze, die indessen durch viel Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt werden (übrigens kann Indazol aus sauren Lösungen nicht mit Wasserdampf abdestillirt werden). Noch etwas schwächer basisch ist das β-Phenylindazol $C_6H_4\langle^{CH}_{N}\rangle N.C_6H_5$, das nur noch in concentrirten Mineralsäuren löslich ist und aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt wird.

Die durch substituirende Alkyle entstehenden Homologen besitzen etwas stärkere Basicität als die Stammsubstanz. Die sauren Lösungen der Monosubstitutionsproducte $C_6H_4\langle^{C(CH_3)}_{N}\rangle NH$ und $C_6H_4\langle^{CH}_{N}\rangle NC_2H_5$ werden nicht beim Verdünnen mit Wasser, sondern nur beim Erwärmen zersetzt, die Disubstitutionsproducte $C_6H_4\langle^{C.CH_3}_{N}\rangle N.CH_3$ und $C_6H_4\langle^{C.CH_3}_{N}\rangle N.C_2H_5$ sind auch in den erwärmten Lösungen beständig. Alle Salze der Indazole liefern mit $HgCl_2$ und $AgNO_3$ schwer lösliche Doppelverbindungen.

Der Indazolkern ist sehr beständig. Nur durch die stärksten Oxydationsmittel ist es gelungen, die Condensationsringe der Verbindungen zu zerstören. Alkylsubstituirte Indazole werden durch Oxydationsmittel in Indazolcarbonsäuren verwandelt. Kochen mit Alkalien öffnet den Stickstoffring nicht.

Hydroproducte bilden sich nur schwierig. Von Reductionsmitteln hat sich nur Natrium und Alkohol wirksam erwiesen, mit dessen Hülfe β-Phenylindazol in die Dihydroverbindung $C_6H_4\langle^{CH_2}_{NH}\rangle N.C_6H_5$ übergeführt worden ist. Dieses Hydrirungsproduct besitzt ebenfalls nur schwach basische Eigenschaften. Sein salzsaures Salz wird durch Wasser zerlegt. Eisenchloridlösung verwandelt es schon bei gelindem Erwärmen in β-Phenylindazol zurück.

Die Imidgruppe des Stickstoffkerns ist durch Alkyle, die Nitroso- und die Acetylgruppe direct substituirbar. Die Alkylsubstitutionsproducte, wie $C_6H_4\langle^{CH}_{N}\rangle N.C_2H_5$ entstehen durch längere Digestion der niederen Homologen mit Alkyljodiden. Die Reaction vollzieht sich in geschlossenen Gefässen bei 100°. Die Nitrosoderivate werden bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die schwach sauren Lösungen der Basen erhalten, die

Acetylverbindung bildet sich beim Erwärmen der Indazole mit Essigsäureanhydrid. — Die Nitroso- und Acetylderivate sind wenig beständig; erstere zersetzen sich schon beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol, letztere bei der Einwirkung von Alkalien.

Der Eintritt stark negativer Substituenten in den dem Condensationsring benachbarten Benzolkern lässt die basischen Eigenschaften der Indazole verschwinden (?). Die Brom- und Nitroindazole sind, soweit es die vorhandenen Angaben erkennen lassen, in Säuren unlöslich. Dagegen löst sich Bromindazol und Dibromindazol in heisser, Nitroindazol schon in kalter Alkalilauge. Letzteres bildet ein krystallisirtes Kaliumsalz, das durch Wasser zersetzt wird. Die Verbindung $C_6H_3(OH)\langle\begin{smallmatrix}CH\\ \dot{N}\end{smallmatrix}\rangle NH$ vereinigt basische und saure Eigenschaften. In die Substituenten des Condensationskerns eintretende negative Gruppen üben eine weniger energische Wirkung auf die chemischen Eigenschaften der Verbindungen aus. Die Derivate des β-Phenylindazols $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\ \dot{N}\end{smallmatrix}\rangle N.C_6H_4Cl$, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\ \dot{N}\end{smallmatrix}\rangle N.C_6H_4.OC_2H_5$ etc. besitzen sämmtlich noch schwach basischen Charakter, auch die Phenolverbindung $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\ \dot{N}\end{smallmatrix}\rangle N.C_6H_4.OH$ besitzt neben den phenolartigen die Eigenschaften einer schwachen Base.

Die zur Zeit bekannten Carbonsäuren der Indazole, die übrigens sämmtlich den Säurerest an den Condensationskern gebunden halten, sind feste krystallinische Verbindungen, die sich beim Schmelzen unter Abgabe von CO_2 und Bildung der entsprechenden Indazolbasen zersetzen.

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C.CH_2.CO_2H\\ \dot{N}\end{smallmatrix}\rangle NH = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C.CH_3\\ \dot{N}\end{smallmatrix}\rangle NH + CO_2$$

Die im Benzolkern nicht substituirte Indazolessigsäure besitzt zugleich sauren und schwach basischen Charakter. Sie bildet mit Basen wohl charakterisirte, krystallinische Salze, löst sich aber auch in Mineralsäuren. Diesen Lösungen kann sie durch Aether entzogen werden.

Die bromirten Indazolsäuren besitzen nur saure Eigenschaften.

Aus Indazolessigsäure ist eine ziemlich beständige Nitrosoverbindung erhalten worden.

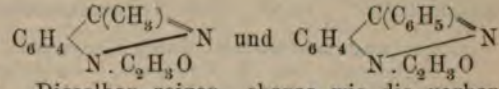
Alle zur Zeit bekannten Abkömmlinge des bisher nicht erhaltenen Isindazols sind feste krystallinische Körper. Die nicht durch Carboxylgruppen oder Säurerreste substituirten Verbindungen

$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3)\\ N(CH_3)\end{smallmatrix}\rangle N$, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3)\\ N(C_2H_5)\end{smallmatrix}\rangle N$, $C_6H_3Br\langle\begin{smallmatrix}CH\\ N(C_2H_5)\end{smallmatrix}\rangle N$

sind für sich und mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig und in heissem Wasser löslich.

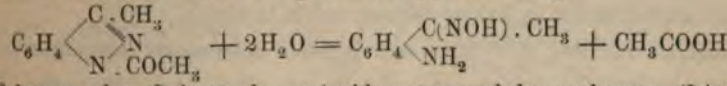
Diese alkylirten Isindazole besitzen, wenn der Benzolkern derselben nicht durch negative Reste substituirt ist, den chemischen Charakter schwacher Basen. Sie bilden mit Mineralsäuren leicht lösliche, wenig beständige Salze, welche

bei den monoalkylirten Verbindungen durch kaltes Wasser, bei den dimethylirten durch gelindes Erwärmen der wässerigen Lösungen unter Abscheidung der freien Basen zersetzt werden. $AgNO_3$ und $HgCl_2$ fällen aus den sauren Lösungen der Basen schwer lösliche Doppelverbindungen. Das bromirte α-Aethylisindazol ist ein neutraler, weder in Säuren noch in Alkalien löslicher Körper. Die Isindazole reagiren, da sie sämmtlich substituirte Imidgruppen enthalten, nicht mit Acetylchlorid und werden auch von salpetriger Säure nicht verändert.

Zwei Acetylverbindungen  und sind indirect gewonnen worden. Dieselben zeigen, ebenso wie die vorher erwähnten Basen, den charakteristischen süsslichen Geruch der Indazol- und Isindazolverbindungen. Der methylirte Körper ist in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Beide lösen sich in Säuren und geben mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat Niederschläge.

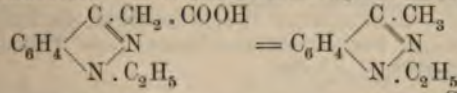
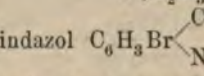
Andauernde Digestion mit Alkalien zersetzt die Verbindungen unter Sprengung des Condensationsringes.

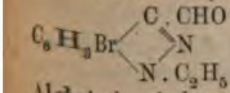
Die Reaction verläuft entsprechend der Gleichung:



und führt zu den Oximen des o-Amidoaceto- und benzophenons (Isindazole mit freier Imidgruppe scheinen demnach nicht beständig zu sein).

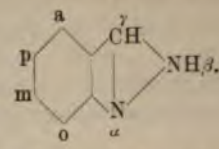
Von den in der Isindazolreihe bekannten Säuren bewahrt nur eine, die α-Aethyl-isindazol-γ-essigsäure neben dem sauren auch schwach basischen Charakter. Sie verbindet sich mit Mineralsäuren zu Salzen, die durch Wasser zerlegt werden.

Die bromirten Verbindungen, Brom- und Dibromäthylisindazolessigsäure und Bromäthylisindazolcarbonsäure haben nur noch saure Eigenschaften. — Die Säuren verlieren beim Erhitzen Kohlensäure unter Bildung der entsprechenden Isindazole. — Aethylisindazolessigsäure liefert z. B. α-Aethyl-7-methylisindazol:  , Bromäthylisindazolcarbonsäure α-Aethylbromisindazol  .

Durch Oxydation ist Bromäthylisindazolessigsäure in den Aldehyd  und in Bromäthylisindazolcarbonsäure (die auch aus diesem Aldehyd erhalten werden kann) umgewandelt worden.

Reductionsversuche haben nur bei der Nitrophenylisindazolcarbonsäure zur Bildung eines Dihydroproducts geführt.

Indazole.



Indazol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\N\end{matrix}>NH$. Aus Hydrazinzimmtsäure (E. Fischer, Kuzel Ann. 221, 280); aus Amidoindazol durch Elimination der NH_2-Gruppe (Witt, Nölting, Grandmougin Ber. 23, 3642); aus o-Amidobenzaldehyd durch Diazotiren (Eliasberg, Friedländer Ber. 25, 1754). Feine Nadeln. Schmp. 146,5°. Sdp. 269 bis 270° bei 743 mm (Ann. 227, 309). Sublimirt bei 100°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Säuren

Nitrosoindazol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\\dot{N}\end{matrix}>N.NO$. Aus Indazol durch $NaNO_2$ (E. Fischer, Tafel Ann. 227, 310). Goldgelbe Nadeln. Schmp. 73—74°. Leicht löslich in warmem Ligroïn.

Bromindazol $C_6H_3Br<\begin{matrix}CH\\\dot{N}\end{matrix}>NH$. Durch Erhitzen der Bromindazolcarbonsäure mit Wasser auf 200° (E. Fischer, Tafel Ann. 227, 311). Lange Nadeln. Schmp. 124°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in NaOH.

Dibromindazol $C_6H_3Br<\begin{matrix}CBr\\\dot{N}\end{matrix}>NH$. Aus Indazol, Bromindazol oder Bromindazolcarbonsäure durch Bromwasser (E. Fischer, Tafel Ann. 227, 312). Lange Nadeln. Schmp. 239—240°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und erwärmtem $CHCl_3$. Leicht löslich in heisser NaOH. Unlöslich in Wasser und Säuren.

m-Nitroindazol $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}CH\\\dot{N}\end{matrix}>NH$. Aus Nitro-o-toluidin durch Diazotiren (Witt, Nölting, Grandmougin Ber. 23, 3636). Weisse glänzende Nadeln. Schmp. 181°. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Xylol.

β-Acetyl-m-nitroindazol $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}CH\\\dot{N}\end{matrix}>N.CO.CH_3$. Aus Nitroindazol durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (Witt, Nölting, Grandmougin Ber. 23, 3638). Weisse Nadeln. Schmp. 139—140°. Unzersetzt flüchtig. Sublimirt in Blättchen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Brom-m-nitroindazol $C_7H_4BrN_2(NO_2)$. Durch Bromiren des Kaliumsalzes des Nitroindazols (W., N., G. Ber. 23, 3639). Kleine gelbe Prismen oder Nädelchen. Schmp. 229°. Löslich in Alkohol.

m-Amidoindazol $C_6H_3(NH_2)<\begin{matrix}CH\\N\end{matrix}>NH$. Aus der Nitroverbindung durch Reduction (ibid.). Weisse Schuppen oder Nadeln. Schmp. 210°. Sublimirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Wasser.

m-Acetylamidoindazol $C_2H_3O.NH.C_6H_3<\begin{matrix}CH\\\dot{N}\end{matrix}>NH$. Aus Amidoindazol durch Erhitzen mit Eisessig (Witt, Nölting, Grandmougin Ber. 25, 3150). Körnige prismatische Krystalle oder lange Nadeln. Schmp. 248°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

β-m-Diacetylamidoindazol, $C_2H_3O.NH.C_6H_3<\begin{matrix}CH\\\dot{N}\end{matrix}>N.COCH_3$ (?). Durch andauerndes Kochen von m-Amidoindazol mit Essigsäureanhydrid (Witt, Nölting, Grandmougin Ber. 25, 3151). Feine verfilzte Nadeln. Schmp. 184—185°. Destillirt unzersetzt. Löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in concentrirter, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

m-Oxyindazol $C_6H_3(OH)<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>NH$. Durch Diazotiren von m-Amidoindazol (W., N., G. Ber. 23, 3642). Weisse Nadeln. Schmp. 215—216°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und verdünnter NaOH, löslich in Alkohol und Eisessig.

γ-Methylindazol $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_3\\ \dot{N}\end{matrix}>NH$. Aus Hydrazinacetophenonsulfosaurem Natron (E. Fischer, Tafel Ann. 227, 317); durch Schmelzen von Indazolessigsäure (Ann. 227, 327); aus seiner Acetylverbindung durch Digestion mit NaOH (Auwers, Meyenburg Ber. 24, 2380). Lange Nadeln. Schmp. 113°. Sdp. 280 bis 281° (bei 736 mm). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und heissem Wasser; fast unlöslich in concentrirter NaOH.

β-Nitroso-γ-methylindazol $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)\\ N\end{matrix}>N.NO$. Aus γ-Methylindazol durch salpetrige Säure (F., T. Ann. 227, 320). Gelbe Nadeln. Schmp. 60,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Alkohol.

γ-Methylindazol-β-sulfosaures Natrium $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_3\\ N\end{matrix}>N.SO_3Na$. Aus Hydrazinacetophenonsulfosaurem Natrium (F., T. Ann. 227, 316). Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

β-Acetyl-γ-methylindazol $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_3\\ N\end{matrix}>N.COCH_3$. Durch Acetyliren von Methylindazol (Auwers, Meyenburg Ber. 24, 2370). Grosse dünne Blätter oder lange Nadeln. Schmp. 72°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

m-Nitro-β-methylindazol $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>N.CH_3$. Aus m-Nitroindazol mit Jodmethyl und alkoholischem Kali (Witt, Nölting. Grandmougin Ber. 23, 3638). Hellgelbe Nadeln. Schmp. 159°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Benzol, Alkohol, Aether und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

β-γ-Dimethylindazol $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_3\\ \dot{N}\end{matrix}>N.CH_3$. Aus γ-Methylindazol durch Methyljodid (E. Fischer, Tafel Ann. 227, 322). Farblose Blättchen. Schmp. 79—80°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und in heissem Wasser.

β-Aethyl-γ-methyl-indazol $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_3\\ \dot{N}\end{matrix}>N.C_2H_5$. Aus γ-Methylindazol und C_2H_5J (F. T. Ann. 227, 321). Flüssig. Leicht flüchtig mit Wässerdämpfen. Ziemlich löslich in heissem Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar.

β-Phenylindazol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>N.C_6H_5$. Durch Reduction von Nitrobenzylanilin mit Sn und HCl (Paal Ber. 24, 961). Krystalle. Schmp. 83—84°. Destillirt unzersetzt bei 344—345°. Löslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{13}H_{10}N_2.CH_3J$. Feine Nadeln. Schmp. 188°.

β-Phenyldihydroindazol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ NH\end{matrix}>N.C_6H_5$. Aus Phenylindazol mit Na und Alkohol (P. Ber. 24, 963). Perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 138°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn.

β-(p)-Chlor-phenylindazol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>N.(^1)C_6H_4(^4)Cl$. Durch Reduction von o-Nitrobenzyl-p-chloranilin mit Sn und HCl (P. Ber. 24, 964). Glänzende Blätter oder flache Nadeln. Schmp. 138°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn.

β-(p)-Bromphenylindazol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>N.C_6H_4Br$. Aus o-Nitrobenzyl-p-bromanilin durch Sn und HCl (P. Ber. 24, 965). Weise glänzende Blätter. Schmp. 147°.

Sublimirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in heissem Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn.

β-(p)-Oxyphenylindazol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>N.(^1)C_6H_4.(^4)OH$. Aus β-Phenetylindazol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (P. Ber. 24, 966). Weisse, zu Büscheln vereinigte Säulen. Schmp. 195°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Mineralsäuren und Aetzalkalien, schwer in Aether.

β-(p)-Phenetylindazol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>N.C_6H_4.OC_2H_5$. Aus o-Nitrobenzyl-p-phenetidin durch Sn und HCl (P. Ber. 24, 965). Perlmutterglänzende Blättchen oder kurze weisse Prismen. Schmp. 118°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser und Ligroïn.

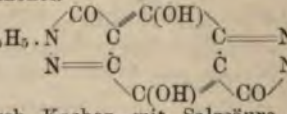
β-(p)-Tolylindazol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>N.(^1)C_6H_4.(^4)CH_3$. Aus o-Nitrobenzyl-p-toluidin durch Sn und HCl (Paal, Fritzweiler Ber. 25, 3169). Lange weisse Spiesse. Schmp. 105°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Bromindazol-γ-carbonsäure $C_6H_3Br<\begin{matrix}C.CO_2H\\ N>NH\end{matrix}$. Durch Kochen von Bromindazolessigsäure mit CrO_3 in Eisessig (E. Fischer, Tafel Ann. 227, 330). Feine verfilzte Nadeln. Verkohlt oberhalb 240°. Fast unlöslich in Wasser.

Indazol-γ-essigsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_2.CO_2H\\ N>NH\end{matrix}$. Aus Hydrazinzimmtsäure (F., T. Ann. 227, 324). Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 168—170° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und heissem Wasser, schwer in Aether.

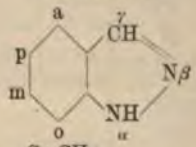
β-Nitrosoindazol-γ-essigsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C.CH_2.CO_2H\\ N>N.NO\end{matrix}$. Aus Indazolessigsäure durch $NaNO_2$ und H_2SO_4 (F., T. Ann. 227, 328). Goldgelbe Nädelchen, die sich bei 96° zersetzen, oder gelbe Krystalle, die bei 123° schmelzen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

Bromindazol-γ-essigsäure $C_6H_3Br<\begin{matrix}C.CH_2.CO_2H\\ N>NH\end{matrix}$. Aus Indazolessigsäure und Bromwasser (ibid.). Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in heissem Eisessig und Alkohol.

Verbindung $C_{20}H_{12}N_4O_4 =$  (?). Aus der Phenylhydrazinverbindung durch Kochen mit Salzsäure (Böniger Ber. 22, 1292). Rothbraunes Pulver. Zersetzt sich von 125° an, schmilzt unscharf bei 150°. In Alkohol und Aether löslich. Giebt ein Ammoniumsalz.

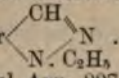
Phenylhydrazinderivat $C_{26}H_{20}N_6O_4$. Aus Dioxychinonhydrodicarbonsäureester und Phenylhydrazin (Böniger Ber. 22, 1291). Rothes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Isindazole.

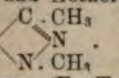


α-Acetyl-γ-methylisindazol $C_6H_4<\begin{matrix}C:CH_3\\ N\\ N.CO.CH_3\end{matrix}$. Aus dem Oxim des o-Amidoaceto-

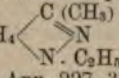
phenons (Auwers, Meyenburg Ber. 24, 2375/77). Krystalle. Schmp. 103°. Sublimirt in kleinen Mengen unzersetzt. Löslich in heissem Wasser und Benzol.

Brom-α-Aethylisindazol C_6H_3Br  . Aus Bromäthylisindazolcarbonsäure durch

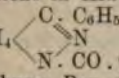
Erhitzen (E. Fischer, Tafel Ann. 227, 339). Krystalle. Schmp. 48°. Destillirt unzersetzt. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Unlöslich in Alkalien und Säuren.

α-γ-Dimethylisindazol C_6H_4  . Aus Nitroso-o-äthylamidoacetophenon durch

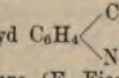
Zinkstaub und Essigsäure (F., T. Ann. 227, 336). Blätter. Schmp. 36,5°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

α-Aethyl-γ-methylisindazol C_6H_4  . Aus Aethylisindazolessigsäure durch

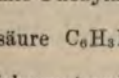
Erhitzen (E. Fischer, Tafel Ann. 227, 333); aus Nitroso-o-äthylamidoacetophenon mit Zinkstaub und Essigsäure (Ann. 227, 335). Grosse Blätter. Schmp. 30°. Sdp. 234—235° (bei 741 mm.) Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schwer löslich in Wasser; sehr leicht in Alkohol und Aether.

α-Acetyl-γ-phenylisindazol C_6H_4  Aus dem Oxim des o-Amidobenzo-

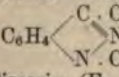
phenons (Auwers, Meyenburg Ber. 24, 2383). Glänzende Blättchen oder Nadeln. Schmp. 169—175. Leicht löslich in heissem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

Brom-α-äthyl-isindazol-γ-aldehyd C_6H_4  . Aus Bromäthylisindazolessigsäure

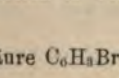
durch CrO_3 und Essigsäure (E. Fischer, Tafel Ann. 227, 338). Lange, fast farblose Prismen. Schmp. 88°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol und heissem Alkohol. Reducirt Silberlösung und reagirt mit Phenylhydrazin.

Brom-α-äthylisindazol-γ-carbonsäure C_6H_3Br  . Aus Bromäthylisindazol-

essigsäure durch Kaliumbichromat und H_2SO_4 (E. Fischer, Tafel Ann. 227, 339). Krumme Nädelchen. Schmilzt gegen 210°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

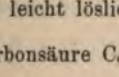
Aethylisindazol-γ-essigsäure C_6H_4  . Aus Nitroso-o-äthylamidozimmt-

säure durch Zink und Eisessig (E. Fischer, Kuzel Ber. 16, 654; Ann. 221, 285; Ann. 227, 332). Blättchen oder derbe Krystalle. Schmp. 131° oder 126°. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Brom-α-äthylisindazol-γ-essigsäure C_6H_3Br  . Durch Bromiren der

vorstehenden Säure (E. Fischer, Kuzel Ann. 221, 288). Fächerartig gruppirte Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 173°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibromäthylisindazolessigsäure $C_{11}H_{10}Br_2N_2O_2$. Aus Aethylisindazolessigsäure durch Bromiren (E. Fischer, Kuzel Ann. 221, 288). Feine Nadeln. Schmp. 196°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Nitro-α-phenylisindazol-γ-carbonsäure $C_6H_3(NO_2)$  . Aus Dinitrophenyl-

essigester und Diazobenzolchlorid etc. (V. Meyer Ber. 22, 319). Gelbe Nädelchen. Schmp. 272°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Methylester $C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}C.CO_2CH_3\\ \diagdown N\\ N.C_6H_5\end{matrix}\right.$. Aus der Säure durch Methylalkohol und HCl-Gas (V. Meyer Ber. 22, 322). Hellgelbe Nädelchen. Schmp. 191—192°.

Aethylester $C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}C.CO_2C_2H_5\\ \diagdown N\\ N.C_6H_5\end{matrix}\right.$. Aus der Säure durch Aethylalkohol und HCl-Gas und aus dem Methylester durch Alkohol und $NH_2.OH.HCl$ (Strassmann Ber. 23, 715). Rhomboëder oder gelbe Nadeln. Schmp. 159°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Nitrophenylisindazolcarbonsäuremethylestersulfosäure $C_{15}H_{11}N_3O_7S$. Aus dem Methylester durch rauchende H_2SO_4 (Strassmann Ber. 23, 716). Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser.

Dinitrophenylisindazolcarbonsäuremethylester $C_{15}H_{10}N_2O_4(NO_2)$. Aus dem Methylester durch rauchende HNO_3 (Strassmann Ber. 23, 716). Weisses Pulver. Schmp. 281°. Löslich in Eisessig.

Nitrophenyl-dihydroisindazolcarbonsäure $C_{14}H_{11}N_3O_4$. Aus der Säure durch Erwärmen mit alkoholischem Zinnchlorür (Schulhöfer Ann. 264, 149). Nädelchen. Schmp. 235°. Löslich in heissem Wasser.

Den hydrirten Indazolen und Isindazolen schliesst sich das „Anhydrid der Hydrazinbenzoësäure" $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\right\rangle NH$ an, welches aus salzsaurer Anthranilsäure durch Diazotiren, Reduction der entstandenen Diazoverbindung und Erhitzen des gebildeten Hydrazokörpers entsteht (E. Fischer Ann. 212, 333).

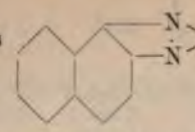
Die Verbindung bildet monokline Platten, die bei 142° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sie ein Diacetylderivat $C_7H_4(C_2H_3O)_2N_2O$, das in feinen Nadeln krystallisirt, bei 112° schmilzt und sich sehr schwer in Wasser und verdünnten Säuren löst.

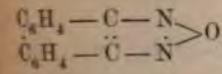
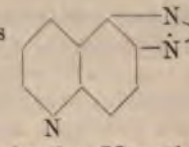
Ein ähnliches Product ist das von Nef (Am. 11, 1—17; Ber. 22 Ref. 290) beschriebene Dipyrazolon der Formel $(COOH)_2.C_6\left(\left\langle\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5\right)_2$, welches durch Erhitzen von Dioxypyromellithsäure (Hydrochinontetracarbonsäure) mit Phenylhydrazin und Wasser erhalten worden ist. — Gelbe flockige Krystalle. Löslich in Alkohol. Ist in Alkalien mit purpurrother Farbe und gelber Fluorescenz löslich; diese Lösung oxydirt sich an der Luft unter Bildung der Dehydroverbindung $(CO_2H)_2C_6\left\langle\left(\begin{matrix}CO\\ N\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5\right)_2$ (Am. 12, 379—425). — Gelbe amorphe Flocken. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid bildet das Dipyrazolon die Verbindung $O\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle C_6\left\langle\left(\begin{matrix}CO\\ N\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5\right)_2$ (ibid.). Gelbe krystallinische Flocken. Schmp. 140°. Sublimirt unzersetzt.

δ) Sauerstoffhaltige Verbindungen der Formen

$R''\left\langle\begin{matrix}N\\ N\end{matrix}\right\rangle O$, $R''\left\langle\begin{matrix}O\\ N\end{matrix}\right\rangle N$ und $R''\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ N\end{matrix}\right\rangle O$.

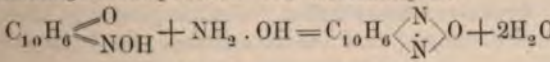
a) Von der ersten Gruppe sind drei Verbindungen bekannt, die Dioxim-

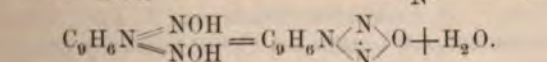
anhydride des β-Naphtochinons  , des Phenanthrenchinons

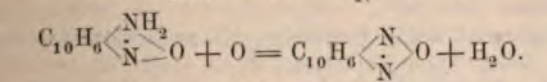
 und des p-a- (?) Chinolinchinons  .

Die beiden ersteren werden aus den entsprechenden Monoximen erhalten, wenn die mit etwas Salzsäure versetzte alkoholische Lösung derselben mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohr auf 130—180° erhitzt wird (Goldschmidt Ber. 16, 2178; 17, 216, 803, 2067). Das Naphtalin- und Chinolinderivat entsteht auch beim Kochen der entsprechenden Dioxime wie $C_9H_5N(NOH)_2$ mit überschüssiger Kalilauge, verdünnten Säuren oder durch Acetylchlorid. (Kostanecki, Reicher Ber. 24, 159); β-Naphtochinondioximanhydrid auch beim Behandeln von β-Nitroso-α-naphtylamin oder α-Nitroso-β-naphtylamin mit Ferricyankalium und Alkali (Ilinski Ber. 19, 347; Harden Ann. 255, 156).

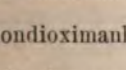
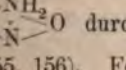
Die Umsetzungen entsprechen den Gleichungen:

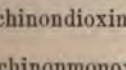


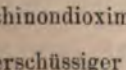




Die Verbindungen sind krystallinisch und in Wasser schwer löslich. Sie besitzen nicht die Eigenschaften der Oximide und sind daher in Alkalien unlöslich; mit Eisenchlorird geben sie keine Farbenreaction.

β-Naphtochinondioximanhydrid  . Beim Erhitzen von β-Nitroso-α-naphtol oder von α-Nitroso-β-Naphtol mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und Salzsäure auf 130° (Goldschmidt Ber. 17, 216, 803); beim Erwärmen von Diisonitrosonaphtalindihydrür mit Alkalien, verdünnten Säuren oder Acetylchlorid (G. Ber. 17, 2067); aus den Verbindungen  durch Ferricyankalium (Ilinski Ber. 19, 347; Harden Ann. 255, 156). Feine Nadeln. Schmp. 77°.

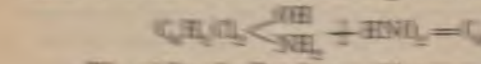
Phenanthrenchinondioximanhydrid  . Beim Erhitzen von Phenanthrenchinonmonoxim mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und Salzsäure auf 180° (Goldschmidt Ber. 16, 2178). Lange gelbliche Nadeln. Schmp. 181°. Löslich in Alkohol.

p-a-Chinolinchinondioximanhydrid  . Beim Kochen des Dioxims mit überschüssiger Kalilauge (Kostanecki, Reicher Ber. 24, 159). Farb-

lose lange Nadeln. Schmp. 134°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Alkohol.

b) Die Verbindungen der zweiten Gruppe sind Anhydride einer negativ substituirten o-Diazophenole. (Analog constituirte Verbindungen werden auch von den p-Diazophenolen gebildet.)

Die Bildung der Condensationsproducte erfolgt spontan bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die Lösungen der Salze der entsprechenden o-Amidophenole oder von salpetriger Säure auf die alkalischen oder ätherischen Lösungen der freien Basen. Dichlor-o-diazophenolanhydrid entsteht z. B. aus Dichlor-o-amidophenol in folgender Weise:



Die nicht ringförmig geschlossenen Diazoverbindungen der nicht substituirten o-Amidophenole condensiren in gleicher Weise beim Eintritt negativer Substituenten in den Benzolkern. Beispielsweise wird o-Diazophenol bei der Einwirkung von Bromwasser in die Verbindung verwandelt.

Die Diazoanhydride sind feste, meist krystallisirte Körper. Sie besitzen schwach basische Eigenschaften. In Gegensatz zu den analog constituirten Diazoverbindungen sind die Reactionen der Diazogruppe in ihnen nicht abgeschwächt. In basischen Mitteln z. B. lässt sie sich ohne Zersetzung in schön roth gefärbten Salzen aus ihren Lösungen unverändert wiedergewinnen.

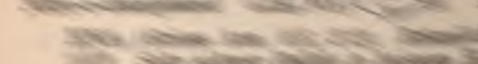
Die Reaction ist wenig beständig. Beim Erwärmen zersetzen sich die Verbindungen, leicht unter Explosion, durch starke Säuren werden sie meist in Diazoniumsalze übergeführt, z. B.:

Dichlor-o-diazophenol aus o-Dichlor-o-amidophenol durch HNO_2

Nadeln, Zers.-Pkt. 74–75°. Gelbbraunes, flockiges Pulver.

Dibrom-o-diazophenol Beim Behandeln von o-Diazophenol mit

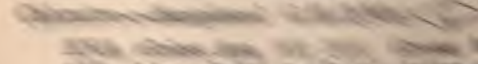
Bromwasser. Schmp. 77 bis 77,5°. Aus Alkohol, Äther. Orangerothe Krystalle. Schwärzt sich, verpufft bei 120–130°.

p-Nitro-o-diazophenol  Aus p-Nitro-o-amidophenol durch

HNO_2. Schmp. bei 125–126°. Hellgelbe, körnige Masse. Explodirt bei 130°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, kaum löslich in Äther.

Nitro-o-diazophenol Aus o-Amidodinitrophenol und HNO_2.

Schmp. bei 155–156°. Gelbe Nadeln. Explodirt beim Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther. Gegen Säuren beständig.

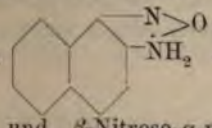
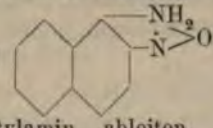
Chlornitro-o-diazophenol  Aus Chlornitro-o-amidophenol und

HNO_2. Schmp. bei 141–142°. Braune, braunrothe Säulen. Verpufft oberhalb 150°. Schwer löslich in Alkohol, leicht viel heissem Wasser. In concentrirten Säuren unlöslich. Beständig.

o-Diazo-o-naphtol Aus salzsaurem m-

Amidophenol-o-naphtol (Ber. Berl. Ges. 21, 3333). Rothe Nadeln.

Diazo-oxychinaldinanhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}O-N\\ C=C-N\\ N=C.CH_3\end{matrix}$. Aus Amidooxychinaldin durch HNO_2 (Conrad, Limpach Ber. 21, 1978). Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 129—134°.

c) Verbindungen der dritten Gruppe sind nur in der Naphtalinreihe erhalten worden. Sie bilden zwei isomere Reihen, welche sich von den Stammformen  und  , dem α-Nitroso-β-naphtylamin und β-Nitroso-α-naphtylamin ableiten. Von beiden Verbindungen sind Aethylderivate der Form $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\ \cdot\\ N\end{matrix}>O\,HC_2H_5$ bekannt.

α-Nitroso-β-naphtylamin entsteht beim $^1/_2$ stündigen Erhitzen von α-Nitroso-β-naphtol mit wässerigem Ammoniak im Rohr auf 100° (Ilinski Ber. 17, 391; 19, 343); sein Aethylderivat, α-Nitroso-β-äthylnaphtylamin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\ \cdot\\ NHC_2H_5\end{matrix}>O$, entsteht noch leichter bei der Einwirkung von überschüssigem wässerigen Aethylamin auf α-Nitroso-β-naphtol (O. Fischer, Hepp Ber. 21, 686) und wird auch erhalten, wenn man die kalt gehaltene alkoholische Lösung von β-Aethylnaphtylnitrosamin $C_{10}H_7.N(NO).C_2H_5$ mit alkoholischer Salzsäure behandelt (O. Fischer, Hepp Ber. 20, 1248, 2471).

Die Abkömmlinge des α-Naphtylamins bilden sich weniger leicht und können nicht durch wässeriges Ammoniak oder Aethylamin erhalten werden.

β-Nitroso-α-naphtylamin $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH_2\\ \cdot\\ N\end{matrix}>O$ stellt man dar, indem man ein Gemisch von β-Nitroso-α-naphtol, Salmiak und essigsaurem Ammoniak unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniumcarbonat (zur Neutralisation der frei werdenden Säure) eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. β-Nitroso-α-äthylnaphtylamin bildet sich in gleicher Weise beim Erhitzen eines Gemisches von β-Nitroso-α-naphtol mit salzsaurem und essigsaurem Aethylamin unter successivem Zusatz von Aethylamincarbonat (Harden Ann. 255, 151, 161).

α-Nitroso-β-naphtylamin und sein Aethylderivat bilden grüne, schön ausgebildete, unzersetzt schmelzende Krystalle.

Das erstere besitzt die Eigenschaften einer primären, das letztere die einer secundären Base. In verdünnten Säuren lösen sich beide Verbindungen mit gelben bis braunrothen Färbungen zu Salzen, die aber, wenigstens beim α-Nitroso-β-naphtylamin, schon beim längeren Stehen der wässerigen Lösung und noch leichter beim Erwärmen derselben unter Bildung von α-Nitroso-β-naphtol Zersetzung erleiden.

Krystallisirt erhält man diese Salze aus ihren sehr beständigen alkoholischen Lösungen. — α-Nitroso-β-naphtylamin besitzt neben den basischen zugleich schwach saure Eigenschaften. Es löst sich in starken Alkalien zu Salzen, welche aus alkoholischen Lösungen durch Aether in Krystallen gefällt werden. Die wässerig-alkalischen Lösungen werden schon beim Ver-

dünnen mit Wasser unter Abscheidung des freien Nitroso-β-naphtylamins zersetzt; beim Erhitzen der Lösungen, auch der alkoholischen, entsteht α-Nitroso-β-naphtol.

Salpetrige Säure wirkt auf das nicht substituirte α-Nitroso-β-naphtylamin unter Bildung wenig beständiger Diazoverbindungen (Ber. 20, 2475) ein, von welchen das Kalium- und Silbersalz krystallisirt erhalten worden sind;

α-Nitroso-β-äthylnaphtylamin reagirt mit salpetriger Säure, seiner secundären Natur entsprechend, unter Bildung eines wahren Nitrosamins der Formel $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\ \cdot\\ N(NO)(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle O$.

Hydroxylamin führt die nicht substituirte Verbindung in β-Naphtochinondioxim über, gelinde Oxydationsmittel verwandeln sie in das Anhydrid desselben $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\ \cdot\\ N\end{matrix}\right\rangle O$.

β-Nitroso-α-naphtylamin bildet röthliche, grünglänzende Krystalle. Wie die isomere Verbindung vereinigt es den Charakter einer schwachen Base mit dem einer noch schwächeren Säure. Seine mit Mineralsäuren gebildeten, lebhaft gefärbten Salze sind in alkoholischer Lösung auch beim Kochen beständig und krystallisiren aus diesen Lösungen, zersetzen sich aber in wässeriger Lösung schon nach kurzem Stehen in der Kälte unter Bildung von β-Nitroso-α-naphtol; von wässerigen Alkalien wird die Verbindung nur unter gleichzeitiger Zersetzung (in Nitroso-naphtol und Ammoniak) gelöst, ein krystallisirtes Natriumsalz ist aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt worden.

Der Körper ist demnach weniger beständig als die isomere Verbindung.

Hydroxylamin und schwache Oxydationsmittel bilden wie vorher β-Naphtochinondioxim bezw. das Anhydrid desselben, Reductionsmittel führen die Base in α-β-Naphtylendiamin über.

Salpetrige Säure reagirt unter Bildung von Diazokörpern; Phenylhydrazin wirkt als schwaches Reductionsmittel unter Sprengung des Stickstoffringes.

β-Nitro-α-äthylnaphtylamin bildet grüne, wasserhaltige Krystalle, welche zu braunen Blättern verwittern.

α-Nitroso-β-naphtylamin $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(\alpha)N\\ \cdot\\ (\beta)NH_2\end{matrix}\right\rangle O$. Aus α-Nitroso-β-naphtol (Ilinski Ber. 1[illegible] 391; 19, 343). Grüne Nadeln. Schmp. 150—152°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und concentrirten Alkalien, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit HCl und überschüssigem KNO_2 entsteht das Kaliumsalz $C_{10}H_6N_3O_2$[illegible] welches aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt.

α-Nitroso-β-äthylnaphtylamin $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(\alpha)N\\ \cdot\\ (\beta)NHC_2H_5\end{matrix}\right\rangle O$. Aus β-Aethylnaphtylnitrosamin durch alkoholische Salzsäure (O. Fischer, Hepp Ber. 20, 1248, 2471) und aus Nitroso-β-naphtol durch Aethylaminlösung (O. F., H. Ber. 21, 686). Grüne Prismen oder Tafeln. Schmp. 120—121°. Löslich in Alkohol, Benzol und verdünnten Säuren, unlöslich in Ammoniak.

Nitrosamin $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\ \cdot\\ N(NO)C_2H_5\end{matrix}\right\rangle O$. Aus der Base durch HNO_2 (O. Fischer, Hepp Ber. 21, 686). Gelblich-weisse wollige Nadeln. Zersetzt sich bei 105°.

β-Nitroso-α-naphtylamin $C_{10}H_6\langle{}^{NH_2}_{N}\rangle O$. Aus β-Nitroso-α-naphtol (Harden Ann. 255, 151). Cantharidenglänzende hemisphärische Massen oder kurze Prismen. Schwer löslich in Ligroïn und heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether und $CHCl_3$.

β-Nitroso-α-äthylnaphtylamin $C_{10}H_6\langle{}^{NHC_2H_5}_{N}\rangle O$ (Harden Ann. 255, 161). Wasserhaltige, grüne, glänzende Blättchen. Schmp. 95°. Verwittert an der Luft und geht dabei in braune Blättchen über.

ε) Diazosulfide.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen entspricht dem allgemeinen Schema $R''\langle{}^{S}_{N}\rangle N$. Sie stellen Anhydride der in freiem Zustande nicht beständigen Diazoderivate der Ortho-Amidothiophenole dar. Von den analog zusammengesetzten Diazoanhydriden der (substituirten) Phenole unterscheiden sie sich scharf sowohl durch ihr physikalisches, wie ihr chemisches Verhalten; dagegen zeigen sie eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den allerdings wenig untersuchten Cinnolinen, denjenigen Verbindungen mit sechsgliedrigem Condensationsring, welche sich von den Diazosulfiden durch die an Stelle des Schwefelatoms stehende Gruppe —CH=CH— unterscheiden (s. d. Einleitung).

Die Diazosulfide werden ganz allgemein bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die abgekühlten Lösungen der Salze der Ortho-Amidothiophenole gewonnen.

Die Umsetzung vollzieht sich im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4\langle{}^{SH}_{NH_2} + HNO_2 = C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle N + 2H_2O.$$

Da die Ortho-amidothiophenole meist schwer zugänglich sind, so verwendet man zur Darstellung zweckmässig die Reactionsproducte, welche man beim Schmelzen der Thiazole, wie $C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C.CH_3$ mit Kali erhält und behandelt die angesäuerten Lösungen derselben direct mit $NaNO_2$ (Jacobson Ber. 21, 3104; Jacobson, Ney Ber. 22,909; Bernthsen Ann. 251, 30).

Chlorphenylendiazosulfid $C_6H_3Cl\langle{}^{S}_{N}\rangle N$ ist beim Behandeln von o-Nitro-p-chlorthiophenol mit Schwefelammonium und Erhitzen des zunächst entstehenden Products $C_{12}H_8N_2Cl_2S_3$ mit Salpetersäure erhalten worden (Beilstein, Kurbatow Beilstein's Handbuch 1888, II, S. 514).

Die Diazosulfide sind feste krystallinische Körper, welche mit Wasserdämpfen und im Vacuum unzersetzt flüchtig sind. Beim directen Erhitzen destilliren sie anfangs ohne Zersetzung, werden aber bald unter plötzlicher Verkohlung vollständig zersetzt; beim vorsichtigen Erhitzen entweicht Stickstoff und als Reactionsproducte werden stickstofffreie Schwefelkörper erhalten; beispielsweise entsteht aus Phenylendiazosulfid die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{S}_{S}\rangle C_6H_4$.

Ihrem chemischen Charakter nach sind die Diazosulfide schwache Basen, welche sich mit verdünnten Säuren nicht vereinigen, von concentrirten Säuren aber unter Salzbildung aufgenommen werden. Die Salze sind nicht isolirt worden. Beim Verdünnen der Lösungen scheiden sich die freien Diazosulfide aus.

Gegen Säuren ist der Condensationsring der Diazosulfide sehr beständig; Phenylendiazosulfid ist mit 30% Schwefelsäure auf 200° erhitzt worden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Phenylendiazosulfid $C_6H_4<\overset{S}{\underset{N}{>}}N$. Aus o-Amidothiophenol oder dem Product der Kalischmelze von $C_6H_4<\overset{S}{\underset{N}{>}}C.C_6H_5$ durch HNO_2 (Jacobson Ber. 21, 3105). Tafeln. Schmp. 36—37°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Aether.

Chlorphenylendiazosulfid $C_6H_3Cl<\overset{S}{\underset{N}{>}}N$. Aus o-Nitro-p-chlorphenol (Beilstein, Kurbatow Beilstein's Handbuch 1888, II, 514). Nadeln. Schmp. 103,5°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroïn und CS_2.

Dimethylamidophenylendiazosulfid $(^4)(CH_3)_2N.C_6H_3<\overset{(^2)S}{\underset{(_1)N}{>}}N$. Aus Dimethyldiamidothiophenol durch HNO_2 (Bernthsen Ann. 251, 30). Lange Nadeln. Schmp. 78°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Diäthylamidophenylendiazosulfid $(^4)C_2H_5)_2N.C_6H_3<\overset{(^2)S}{\underset{(_1)N}{>}}N$. Aus p-Amidodiäthylanilinthiosulfosäure (Bernthsen Ann. 251, 56). Feine Nadeln. Schmp. 106 bis 107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren.

p-Toluylendiazosulfid $CH_3.(^4)C_6H_3<\overset{(^2)S}{\underset{(_1)N}{>}}N$ (Jacobson, Ney Ber. 22, 910). Farblose, schiefwinklige Tafeln. Schmp. 42—43°.

o-p-Xylylendiazosulfid $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\overset{(^6)}{\underset{(^4)}{}}C_6H_2<\overset{(^2)S}{\underset{(_1)N}{>}}N$ (Jacobson, Ney Ber. 22, 910). Glänzende Nadeln. Schmp. 37°.

o-p-a-Cumylendiazosulfid $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}>C_6H<\overset{S}{\underset{N}{>}}N$. Prismatische Krystalle. Schmp. 85°. Löslich in Alkohol.

ζ) Piazthiole und Piaselenole.

Mit den Namen Piazthiole und Piaselenole hat Hinsberg zwei Gruppen von Verbindungen bezeichnet, welche den allgemeinen Formen $R''<\overset{N}{\underset{N}{>}}S$ und $R''<\overset{N}{\underset{N}{>}}Se$ entsprechend zusammengesetzt sind.

Mit den analog constituirten Verbindungen mit fünfgliedrigem Condensationsring zeigen auch diese Körper wenig Aehnlichkeit, nähern sich dagegen im physikalischen und chemischen Verhalten deutlich den Chinoxalinen, deren sechsgliedriger Stickstoffring an Stelle des Schwefel- bezw. Selenatoms der Piazthiole und Piaselenole die Gruppe =CH—CH= enthält.

Die Piazthiole entstehen beim 5—6stündigen Erhitzen der aromatischen Ortho-Diamine mit einer concentrirten wässerigen Lösung von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit (Hinsberg Ber. 22, 2869), oder beim Einleiten von gas-

förmiger schwefliger Säure in die auf 140° erhitzten geschmolzenen Orthodiamine (H. D. R. P. 49191), z. B.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + SO_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}>S + 2H_2O.$$

In demselben Sinne, aber weit leichter, wirkt selenige Säure auf Orthodiamine ein. Die Reaction geht in wässeriger Lösung und schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich (Hinsberg Ber. 22, 863, 2895), z. B.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + SeO_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}>Se + 2H_2O.$$

Die Synthesen können in neutraler und saurer, nicht aber in alkalischer Lösung ausgeführt werden.

In concentrirt salzsaurer Lösung findet zuweilen gleichzeitige Chlorirung des Benzolkerns statt. (Ber. 23, 1395.)

Die Piazthiole und Piaselenole sind feste krystallinische Körper. Die nicht substituirten Verbindungen und ihre Halogen- und Nitroderivate sind farblos, die Amidoderivate scheinen gefärbt zu sein.

Die Verbindungen besitzen, soweit ihr chemischer Charakter nicht durch stark wirkende Substituenten beeinflusst wird, die Eigenschaften schwacher Basen, welche sich in concentrirten Säuren zu gefärbten Salzen lösen. Diese Salze vereinigen sich mit Metallchloriden zu Doppelverbindungen. Beim Verdünnen der sauren Lösungen tritt Dissociation ein.

Negative Substituenten schwächen den basischen Charakter der Verbindungen ab, Nitrotolupiazthiol hat kaum noch basische Eigenschaften.

Als tertiäre Basen vereinigen sich einige der Körper mit Halogenalkylen. Mit überschüssigem Brom und Jod entstehen Perbromide und Perjodide.

Gegen Oxydationsmittel sind die Verbindungen sehr beständig; stark reducirende Agentien zerlegen sie, wie die Chinoxaline, unter Abspaltung von OrthoDiaminen.

Piazthiol $C_6H_4<\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}>S$. Aus o-Phenylendiamin und SO_2 (Hinsberg Ber. 22, 2899). Farblose Krystalle. Schmp. 44°. Sdp. 206°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

p-Oxypiazthiol $(^1)OH.C_6H_3<\begin{matrix}(^3)N\\(^4)\dot{N}\end{matrix}>S$. Beim Erhitzen von p-Aethoxypiazthiol mit concentrirter HCl auf 170° (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 501). Farblose oder gelbliche Blättchen. Schmp. 157—158°. In heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Bildet mit concentrirten Mineralsäuren Salze.

p-Aethoxypiazthiol $(^1)C_2H_5O.C_6H_3<\begin{matrix}(^3)N\\(^4)\dot{N}\end{matrix}>S$. Beim Erhitzen von p-Aethoxyphenylendiamin mit Natriumbisulfitlösung auf 180° (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 501). Farblose Nadeln. Schmp. 76—77°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Tolupiazthiol $CH_3.(^1)C_6H_3<\begin{matrix}(^3)N\\(^4)\dot{N}\end{matrix}>S$. Aus m-p-Toluylendiamin und SO_2 (Hinsberg Ber. 22, 2900). Krystalle. Schmp. 34°. Sdp. 233—234°. Giebt kein Jodmethylat. Verbindet sich mit Jod.

Nitrotolupiazthiol $NO_2.C_7H_5<\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}>S$. Beim Behandeln von Tolupiazthiol mit con-

centrirter Schwefelsäure und Salpetersäure (Hinsberg Ber. 22, 2901). Farblose Nadeln. Schmp. 154—156°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Bromtolupiazthiol $C_7H_5Br<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>S$. Beim Behandeln der heissen Eisessiglösung von Tolupiazthiol mit Brom (H. Ber. 22, 2901). Weisse Nadeln. Schmp. 98°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

(α-β)-Naphtopiazthiol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>S$. Aus α-β-Naphtylendiamin durch Natriumbisulfit (H. Ber. 23, 1393). Lange farblose oder gelbliche Nadeln oder Blättchen. Schmp. 81°. Destillirt mit Wasserdampf. Mässig löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol.

Piaselenol $C_6H_4<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>Se$. Aus o-Phenylendiamin und SeO_2 (Hinsberg Ber. 22, 2897). Farblose Nadeln. Schmp. 76°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Giebt ein grünes Perjodid.

Aethoxypiaselenol $C_2H_5O.C_6H_3<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>Se$. Aus Aethoxyphenylendiamin und SeO_2 (H. Ber. 22, 2897), Farblose oder gelbliche Nadeln. Schmp. 103—104°. Löslich in verdünntem Alkohol.

Amidopiaselenol $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>Se$. Aus 1, 2, 4-Triamidobenzol und SeO_2 (H. Ber. 22, 2898). Braunrothe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol. Die Salze sind braun gefärbt.

Tolupiaselenol $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>Se$. Aus m-p-Toluylendiamin und SeO_2 (H. Ber. 22, 863). Lange Nadeln. Schmp. 72—73°. Sdp. 267°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Chlortolupiaselenol $C_7H_5Cl<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>Se$. Aus m-p-Toluylendiamin, SeO_2 und concentrirter Salzsäure (H. Ber. 23, 1395). Feine Nädelchen. Schmp. 149—150°. Mit Wasserdampf flüchtig.

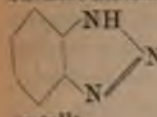
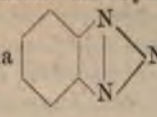
Naphtopiaselenol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>Se$. Aus α-β-Naphtylendiamin und SeO_2 (H. Ber. 22, 866). Bräunliche Nadeln. Schmp. 128—129°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in Aether.

---

d) Verbindungen, deren Condensationsring drei Stickstoff-Atome enthält.

Azimide und Pseudoazimide.

Die Azimide und Pseudoazimide sind Verbindungen, deren fünfgliedriger Condensationsring drei benachbarte Stickstoffatome enthält, von denen zwei durch je zwei Valenzen mit einander verbunden sind. Die freie Valenz des dritten Stickstoffatoms ist in den Stammformen durch ein Wasserstoffatom gesättigt. In den wahren Azimiden ist die so entstehende Imidgruppe unsymmetrisch orientirt; sie befindet sich in unmittelbarer Nachbarschaft des Kohlenstoffkerns; in den Pseudoazimiden nimmt sie den gleichweit von den beiden (den Doppelring verbindenden) Kohlenstoffatomen entfernten Platz des

Stickstoffkerns ein. Das Prototyp der Azimide wird durch das Symbol  , das der Pseudoazimide durch das Schema  dargestellt.

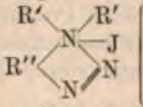
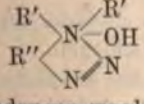
Das eben erwähnte Azimid $C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle N$ ist bekannt, ebenso eine Reihe von Derivaten, die durch Eintritt von Alkylen, Halogenen, Nitro-, Hydroxyl- und substituirten Hydroxyl- sowie Carboxylgruppen in den Benzolkern (an dessen Stelle auch ein Naphtalinrest treten kann) entstehen, z. B. $CH_3.C_6H_3\langle^{NH}_{N}\rangle N$, $C_6H_3Br\langle^{NH}_{N}\rangle N$; $CO_2H.C_6H_3\langle^{NH}_{N}\rangle N$ etc.). Substitutionsproducte des Condensationskerns entstehen durch Eintritt von Alkyl-, Phenyl-, substituirten Phenyl- und Naphtylresten, Metallen, Säureresten (C_2H_3O—) und der Gruppen $CO.NH_2$ und $CO.NHC_6H_5$.

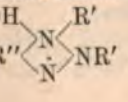
Die Pseudoazimide sind in ihren Stammformen wie $C_6H_4\langle^{N}_{N}\rangle NH$ nicht bekannt. Von den beiden Formen $R''\langle^{NH}_{N}\rangle N$ und $R''\langle^{N}_{N}\rangle NH$, scheint die erstere die allein existenzfähige zu sein. Wenigstens ist es bisher weder, wie oben bemerkt, gelungen, die einfachsten Pseudoazimide darzustellen, noch von den wahren Azimiden aus zu Derivaten derselben zu gelangen (Tautomerie erscheint daher ausgeschlossen).

Die zur Zeit bekannten Pseudoazimide leiten sich von den hypothetischen Stammformen $C_6H_4\langle^{N}_{N}\rangle NH$ und $C_{10}H_6\langle^{N}_{N}\rangle NH$ durch Substitution des H-Atoms der Imidgruppe durch Phenylreste und Derivate derselben ab.

Substituenten der Kohlenstoffkerne sind Alkyle, Nitrogruppen und der Amidrest NH_2, z. B. $C_6H_4\langle^{N}_{N}\rangle NC_6H_5$; $C_{10}H_6\langle^{N}_{N}\rangle N.C_6H_4(NO_2)$;

$$C_6H_4\langle^{N}_{N}\rangle N.C_6H_4OH;\ (NO_2)_2.C_6H_2\langle^{N}_{N}\rangle N.C_6H_4NO_2 \text{ etc.}$$

Die Azimide bilden additionelle Verbindungen mit einem fünfwerthigen N-Atom, die sogenannten Azammoniumkörper. Die am leichtesten zugänglichen Jodide sind durch das Schema  bezeichnet worden. Aus den Jodiden können Chloride, Bromide und Hydroxyde, letztere dem Schema  (?) entsprechend dargestellt werden.

Aehnliche Verbindungen werden auf direct synthetischem Wege erhalten (s. unten). Für die letzteren ist eine dem Schema  entsprechende

Constitution wahrscheinlich gemacht worden (Ber. 23, 1315 ff.). Die Körper entsprechen im physikalischen und chemischen Verhalten völlig dem oben erwähnten Additionsproducten der Azimide. Weitere Untersuchungen dürften wohl den Nachweis der Constitutionsidentität beider Gruppen herbeiführen.

In den angeschlossenen Tabellen sind ferner eine Reihe von Verbindungen angeführt, die von Willgerodt als Mononitrosoazoverbindungen aufgefasst sind. Neuere Arbeiten lassen die Zugehörigkeit der Producte zu der Klasse der Pseudoazimide wahrscheinlich erscheinen (vielleicht liegen Verbindungen der Form $R''\langle\begin{smallmatrix}N-N-R'\\N-O\end{smallmatrix}$ vor). Die Aufklärung der Constitution der Verbindungen steht noch dahin. — Die als Azoxyverbindungen bezeichneten Oxydationsproducte dieser Körper sind bisher zu wenig definirt, um einen Schluss auf ihre Zusammensetzung zuzulassen. Sie sind in der nachstehenden Tabelle nicht aufgenommen.

Die Azimide werden ganz allgemein aus den entsprechenden o-Diaminen durch Behandlung mit salpetriger Säure gewonnen. Beispielsweise verwandelt sich o-Phenylendiamin in Azimidobenzol, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix} + HNO_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}\rangle N + 2H_2O.$$

o-Diamine, in welchen ein Wasserstoffatom einer Amidogruppe durch Kohlenwasserstoff- oder Säurereste substituirt ist, führen direct zu substituirten Azimiden

$$C_7H_6\langle\begin{smallmatrix}NHC_7H_7\\NH_2\end{smallmatrix} + HNO_2 = C_7H_6\langle\begin{smallmatrix}N\cdot C_7H_7\\N\end{smallmatrix}\rangle N + 2H_2O$$

$$C_6H_3Br\langle\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\cdot CH_3\\NH_2\end{smallmatrix} + HNO_2 = C_6H_3Br\langle\begin{smallmatrix}N\cdot CO\cdot CH_3\\N\end{smallmatrix}\rangle N + 2H_2O.$$

Die acetylirten Azimide werden durch Kochen mit concentrirter HCl leicht in die Stammformen übergeführt.

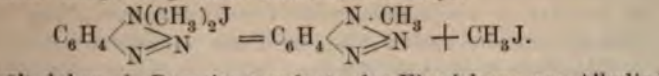
Die Reaction ist zuerst mit gasförmiger, salpetriger Säure ausgeführt worden, die in die Lösung des salpetersauren Salzes des Orthodiamins eingeleitet wurde (Ann. 115, 288). Gegenwärtig trägt man entweder eine concentrirte wässerige Lösung von Natriumnitrit in die abgekühlte wässerige Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Salzes des o-Diamins ein, oder man löst die Base in Alkohol, giebt überschüssiges Aethyl- oder Amylnitrit hinzu und erwärmt die mit Essigsäure oder Schwefelsäure (Salzsäure kann zur Bildung von chlorhaltigen Producten führen) angesäuerte Lösung auf dem Wasserbade. p-Diazobenzolsulfosäure wirkt wie salpetrige Säure und liefert unter gleichzeitiger Bildung von p-Amidobenzolsulfosäure ebenfalls Azimide (Ber. 15, 2195) $C_6H_4(NH_2)_2 + N_2C_6H_4SO_3 = C_6H_4N_3H + C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NH_2\\SO_3H\end{smallmatrix}$.

Die Reactionsproducte scheiden sich entweder direct aus der Flüssigkeit aus oder werden durch Wasser niedergeschlagen.

Azammoniumverbindungen entstehen aus den nicht substituirten Azimiden, wenn dieselben mit Alkyljodiden (oder Benzylchlorid) einige Zeit auf 100° erwärmt werden.

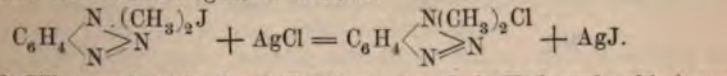
$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}\rangle N + 2CH_3J = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N(CH_3)_2J\\N\end{smallmatrix}\rangle N + HJ.$$

Die Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen (einige schon beim Schmelzen) unter Abspaltung eines Molecüls Jodalkyl:



Man erhält daher als Reactionsproducte der Einwirkung von Alkyljodiden auf Azimide stets ein Gemenge von monosubstituirten Azimidokörpern mit Azammoniumjodiden.

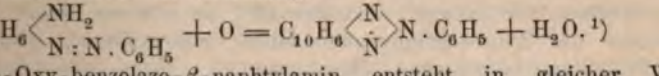
Die Jodide können durch Digestion mit Chlor- oder Bromsilber in Chloride und Bromide übergeführt werden:



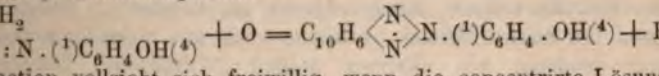
Durch Silberoxyd (nicht durch KHO) werden sie in Hydroxylverbindungen verwandelt.

Pseudoazimide erhält man aus Orthoamidoazoverbindungen durch Oxydation.

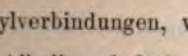
Benzolazo-β-naphtylamin verwandelt sich z. B. in β-Phenyl-ps-azimido-β-naphtalin entsprechend der Gleichung:



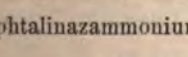
Aus p-Oxy-benzolazo-β-naphtylamin entsteht in gleicher Weise β-(p)-Oxyphenyl-ps-azimidonaphtalin:

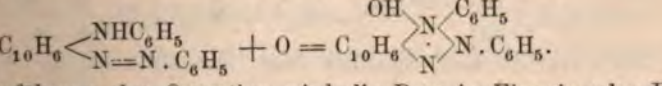


Die Reaction vollzieht sich freiwillig, wenn die concentrirte Lösung der berechneten Menge Chromsäure in die Eisessiglösung der o-Amidoazoverbindungen eingetragen wird. Nach einigen Stunden ist die Umsetzung vollendet. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Pseudoazimid heraus.

Hydroxylverbindungen, wie  löst man besser in verdünntem Alkali und fügt unter Erwärmen so lange Bleisuperoxyd hinzu, bis die meist dunkelrothbraune Farbe der Lösung in Hellbraun umgeschlagen ist (Ber. 18, 3137). Die Producte werden mit Säuren ausgefällt.

Die Oxydation von o-Amidoazoverbindungen, in denen ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt ist, führt zu Verbindungen, die den Azammoniumkörpern ganz ähnlich sind (Ber. 20, 1172; 23, 1315).

Benzolazo-phenyl-β-naphtylamin  liefert das β-γ-Diphenyl-naphtalinazammoniumhydroxyd gemäss der Gleichung:



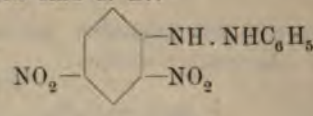
Zur Ausführung der Operation wird die Base in Eisessig oder Essigsäure gelöst und unter Erwärmen die concentrirte Lösung der berechneten

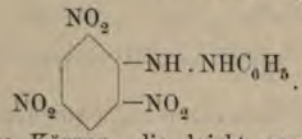
[1]) Das isomere γ-Phenylazimidonaphtalin entsteht aus β-Phenylamido-α-naphtylamin durch salpetrige Säure (Constitutionsbeweis — Ann. 255, 344).

Menge Kaliumbichromat oder Chromsäure zugesetzt. Auch hier bezeichnet ein Farbenumschlag das Ende der Operation.

Zu nitrirten Pseudoazimidoverbindungen gelangt man von Di- und Trinitro-hydrazobenzolen aus, in denen mindestens zwei Nitrogruppen ein und denselben Kern substituiren. Eine von diesen muss natürlich die Orthostellung zum Angriffspunkt der Hydrazogruppe einnehmen.

Derartige Verbindungen sind z. B.:

o-p-Dinitrohydrazobenzol  und Pikrylphenyl-

hydrazin  .

Diese Körper, die leicht aus den entsprechenden Nitrochlorbenzolen und Phenylhydrazin (ev. dessen Substitutionsproducten) erhalten werden können, spalten schon beim längeren Kochen mit Alkohol, leichter noch beim Erhitzen mit Alkohol auf 120—150° (in Röhren) die beiden Wasserstoffatome der Hydrazogruppe und beide Sauerstoffatome einer zu dieser in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe ab. (Eins dieser Sauerstoffatome verbindet sich mit dem frei gewordenen Wasserstoff zu Wasser, das zweite oxydirt eine äquivalente Menge Alkohol zu Aldehyd). Die frei gewordenen Valenzen der Stickstoffatome verbinden sich mit einander und als Reactionsproduct erscheint ein nitrirtes Azimid (Willgerodt, Verhandlungen der Naturforscher etc. Bremen, Kehrmann und Messinger Ber. 25, 901).

$$(NO_2)C_6H_3\begin{cases}NH.NH.C_6H_5\\NO_2\end{cases} + C_2H_5OH = NO_2.C_6H_3\begin{cases}N\\N\end{cases}N.C_6H_5 + C_2H_4O + 2H_2O.$$

Die Reaction vollzieht sich leichter beim Kochen der Hydrazoverbindungen mit Alkohol und entwässertem Natriumacetat und ist auch durch Kochen der Eisessiglösung der Verbindungen mit Jodkalium ausgeführt worden.

Die Producte sind als schwer lösliche Körper aus dem Reactionsgemisch leicht zu isoliren.

Kocht man o-Nitrohydrazoverbindungen (hier genügt eine substituirende Nitrogruppe) mit Eisessig ohne Zusatz von Jodkalium, so beschränkt sich die Reaction auf die Abspaltung der H-Atome der Hydrazo- und eines Sauerstoffatoms der benachbarten Nitrogruppe. Die entstehenden Verbindungen besitzen nahe Beziehungen zu den Pseudoazimiden.

o-p-Dinitrohydrazobenzol reagirt z. B. in folgender Weise

$$(NO_2)C_6H_3\begin{cases}NH.NHC_6H_5\\NO_2\end{cases} = H_2O + NO_2.C_6H_3\begin{cases}N—NC_6H_5\\N—O\end{cases} \quad (?).$$

Die Azimide sind sämmtlich feste, krystallinische, in Wasser schwer lösliche oder unlösliche, in organischen Solventien meist ziemlich leicht lösliche Körper. Die niederen Glieder wie $C_6H_4\begin{cases}NH\\N\end{cases}N$, $C_7H_6\begin{cases}NH\\N\end{cases}N$ sind unzersetzt flüchtig. Die Verbindungen sind sehr beständig. Sie werden weder durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr, noch durch Kochen

mit alkoholischem Kali zersetzt. Eine Spaltung des Condensationsringes ist bisher nur beim Schmelzen von Azimidotoluol mit Kali ausgeführt worden. Als Producte wurden NH_3 und Amidokresol erhalten.

Diejenigen Azimide, welche im Stickstoffkern nicht substituirt sind und im Benzol-(naphtalin)kern keine Substituenten von ausgesprochenem chemischen Charakter enthalten, wie $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>N$, $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>N$, besitzen gleichzeitig die Eigenschaften schwacher Basen und Säuren.

Sie lösen sich in concentrirten und verdünnten Mineralsäuren zu Salzen, die durch Wasser zersetzt werden. Platinchlorid und Goldchlorid fällen aus diesen Lösungen schwer lösliche Doppelsalze.

Andererseits bilden diese Azimide mit Basen Salze. Sie lösen sich in verdünnten Alkalien zu Alkalisalzen, die beim Concentriren der Lösungen auskrystallisiren. Diese Salze sind in concentrirten Alkalien schwer, in verdünnten Laugen leicht löslich, von reinem Wasser werden sie theilweise zersetzt; eine theilweise Zersetzung bewirkt auch neutrales kohlensaures Natron; saures kohlensaures Natron und freie CO_2 zerlegt die Verbindungen unter Abscheidung des freien Azimids. Aus den Lösungen der Alkalisalze werden durch Metallverbindungen Azimidsalze der Schwermetalle als schwer lösliche, zuweilen krystallisirbare Niederschläge gefällt.

Erwärmt man die Azimide mit Acetylchlorid, so wird das H-Atom der Imidgruppe des Condensationskerns durch den Acetylrest substituirt. Die erhaltenen Säurederivate sind wenig beständig und werden durch Kochen mit Alkalien oder Säuren, theilweise sogar schon durch Erhitzen mit Alkohol verseift.

Eine analoge Substitution durch Alkyl- oder substituirte Alkylgruppen tritt beim Erhitzen der Verbindungen mit Alkyljodiden (Benzylchlorid) auf 100° ein. Beispielsweise entsteht aus Azimidotoluol und Methyljodid γ-Methylazimidotoluol gemäss der Gleichung:

$$C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>N + CH_3J = C_7H_6<\begin{matrix}N(CH_3)\\N\end{matrix}>N + HJ.$$

Neben diesen tertiären Verbindungen bilden sich bei dieser Operation auch quaternäre Producte, Azammoniumverbindungen, im vorliegenden Fall der Körper $C_7H_6<\begin{matrix}N(CH_3)_2J\\N\end{matrix}>N$:

$$C_7H_6<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>N + 2CH_3J = C_7H_6<\begin{matrix}CH_3\\N\\N\end{matrix}>\begin{matrix}CH_3\\J\\N\end{matrix} + HJ.$$

Behandelt man diese Verbindungen mit Chlor- oder Bromsilber, so gehen sie in Chloride und Bromide $\left(C_7H_6<\begin{matrix}N(CH_3)_2Cl\\N\end{matrix}>N ; C_7H_6<\begin{matrix}N(CH_3)_2Br\\N\end{matrix}>N\right)$ über, durch Silberoxyd werden die Halogenproducte in Ammoniumhydroxyde $\left(C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)_2OH\\N\end{matrix}>N\right)$, deren Salze sie darstellen, verwandelt.

Die Lösungen aller dieser Azammoniumverbindungen zeichnen sich durch intensiv bitteren Geschmack aus. Die Hydroxyde sind farblose, stark basische Körper, die an der Luft CO_2 anziehen. Beim Erhitzen ihrer

wässerigen Lösung tritt Zersetzung ein. Die Azammoniumjodide verbinden sich mit 2 und 4 Atomen Jod zu Perjodiden wie $C_7H_6\langle{}^{N(CH_3)_2J_3}_{N\diagup N}$ und $C_7H_6\langle{}^{N(CH_3)_2J_5}_{N\diagup N}$. Die Bromide bilden in analoger Weise Perbromide, die Chloride geben mit Chlorjod Additionsproducte wie $C_7H_6\langle{}^{N(CH_3)_2Cl\,.\,JCl}_{N\diagup N}$

Die Jodide verbinden sich weiterhin mit den Jodiden der Schwermetalle (Ag, Hg) zu additionellen Verbindungen. Diese Doppelsalze entstehen beim Erhitzen der Silber-, Quecksilber- etc. Salze der Azimide mit Jodalkyl und Alkohol auf 100°. Sie krystallisiren aus Anilin und Chinolin mit einem Molecül des Lösungsmittels. Werden Azammoniumjodide über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spalten sie Jodalkyl ab und gehen in γ-substituirte Azimide über: $C_7H_6\langle{}^{N(CH_3)_2J}_{N\diagup N} = C_7H_6\langle{}^{N(CH_3)}_{N\diagup N} + CH_3J$.

Diejenigen Azimide, deren Imidgruppe durch Kohlenwasserstoffreste substituirt ist, wie $C_7H_6\langle{}^{N(CH_3)}_{N\diagup N}$, $C_{10}H_6\langle{}^{N\,.\,C_6H_5}_{N\diagup N}$ besitzen keine sauren Eigenschaften. Sie sind in Alkalien unlöslich. Dagegen bewahren sie die basischen Eigenschaften der Stammformen, die bei denjenigen Verbindungen, deren Imidwasserstoff durch Phenylreste substituirt ist, im Vergleich zu den freien Azimiden etwas abgeschwächt, bei den alkylirten Producten dagegen etwas verstärkt sind (vgl. Bromazimidotoluol und dessen Alkylderivate). — Erhitzen mit Jodalkylen führt diese Verbindungen ebenfalls in Azammoniumjodide über, aus denen, wie oben angeführt, Chloride, Bromide, Ammoniumhydroxyde etc. erhalten werden können.

Der Eintritt negativer Substituenten in den Kohlenstoffkern verstärkt die sauren Eigenschaften der Azimide und schwächt die basischen.

Bromazimidobenzol $C_6H_3Br\langle{}^{NH}_{N\geqq N}$ bildet mit Alkalien Salze, die in Wasser und Alkohol ohne Zersetzung löslich sind, aber durch freie Kohlensäure zerlegt werden; Trichlorbromazimidobenzol besitzt stärker saure Eigenschaften als Kohlensäure und löst sich demnach auch in verdünnter Sodalösung zu Salzen.

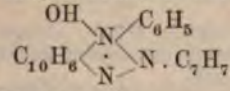
Die Monobromverbindung vereinigt sich noch mit starken Säuren zu Salzen, welche durch die Einwirkung der Wärme, sowie durch Behandeln mit Alkohol oder Wasser zersetzt werden. Trichlorbromazimidobenzol besitzt keine basischen Eigenschaften mehr.

Dagegen ist γ-Methylbromazimidobenzol in verdünnter, γ-Methyltrichlorbromazimidobenzol in concentrirter HCl löslich. Ersteres giebt auch ein Platindoppelsalz.

Die Pseudoazimide sind feste, krystallinische, schwer lösliche Körper. Sie sind, wie die Azimide, sehr beständige Verbindungen, welche in concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung löslich sind und weder durch Kochen mit Alkalien oder Säuren noch durch die stärksten Reductionsmittel ver-

ändert werden. Sie bilden, soweit die Substituenten nicht selbständig reagiren, weder mit Alkalien noch mit Säuren Salze und verbinden sich nicht mit Jodalkylen.

Die quaternären Verbindungen, welche aus in der Amidgruppe substituirten o-Amidoazoverbindungen erhalten worden sind, wie

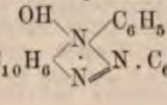


sind in freiem Zustand nicht bekannt.

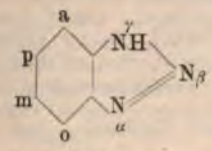
Ihre wässerigen Lösungen fluoresciren, reagiren stark alkalisch und schmecken intensiv bitter; sie fällen Metallsalze aus ihren Lösungen und verdrängen Ammoniak aus seinen Salzen. Die Verbindungen bilden wohlcharakterisirte krystallinische Salze, von denen die chromsauren, salpetersauren und pikrinsauren meist schwer löslich, Chlorate und Sulfate leicht löslich sind. Die Lösungen der Salze wirken toxisch.

Die wässerigen Lösungen der Basen zersetzen sich schon beim Erwärmen, ebenso durch Digestion mit Kalilauge oder Silberoxyd. Als Producte der Umsetzung erscheinen dieselben substituirten o-Amidoazoverbindungen, aus denen die Körper durch Oxydation gewonnen werden.

In gleichem Sinne vollzieht sich die Reduction der Verbindungen (mit Zinkstaub und NaOH). Auch hier entsteht die entsprechende Azoverbindung.

Beispielsweise bildet die Verbindung:  — Benzolazo-β-phenylnaphtylamin $C_{10}H_6\langle^{NHC_6H_5}_{N=NC_6H_5}$.

Azimide.



Azimidobenzol $C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle N$. Aus schwefelsaurem o-Phenylendiamin durch Kaliumnitrit (Ladenburg Ber. 9, 222) und durch Einwirkung von m-p-Diazobenzolsulfosäure auf HCl-o-Phenylendiamin (Griess Ber. 15, 2195). Nadeln. Schmp. 98,5°. Löslich in Benzol

γ-Aethylazimidobenzol $C_6H_4\langle^{N(C_6H_5)}_{N}\rangle N$. Aus Aethyl-o-phenylendiamin durch salpetrige Säure (Hempel J. pr. (2) 41, 165). Gelbes Oel. Sdp. 280—281°. Löslich in concentrirten und warmen verdünnten Mineralsäuren, unlöslich in Alkalien.

γ-Phenylazimidobenzol $C_6H_4\langle^{N(C_6H_5)}_{N}\rangle N$. Aus o-Amidodiphenylamin durch HNO_2 (Schöpf Ber. 23, 1843). Schwach röthlich gefärbte Nadeln. Schmp. 89—90°. Löslich in Alkalien.

Phenylazimido-γ-benzoësäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N.C_6H_4.CO_2H\\N\geqslant N\end{matrix}\right.$. Aus p-Anilido-m-amidobenzoësäure durch HNO_2 (Schöpf Ber 22, 3287). Röthliche Nadeln. Schmp. 272°. Löslich in Alkohol.

γ-Phenyl-azimido-p-chlorbenzol $C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}N.C_6H_5\\N\geqslant N\end{matrix}\right.$ ($NC_6H_5:N:Cl = 1:2:5$). Aus o-Amidochlordiphenylamin durch HNO_2 (Ernst Ber. 23, 3426). Farblose Nadeln. Schmp. 128°. Löslich in heissem Alkohol.

Bromazimidobenzol $C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle N$. Aus p-Brom-m-nitro-acetanilid durch Reduction und Behandeln des Products mit HNO_2 (Zincke, Arzberger Ann. 249, 360). Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Blättchen, welche bei 100° das Benzol verlieren. Schmp. 158—159°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und NaOH.

γ-Acetylbromazimidobenzol $C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}N.COCH_3\\N\geqslant N\end{matrix}\right.$. Aus p-Brom-m-nitroacetanilid durch Eisen und verdünnte Essigsäure und Behandeln des Products mit HCl und $NaNO_2$ (Zincke, Arzberger Ann. 249, 360). Feine weisse Nadeln. Schmp. 117—118°. Leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

γ-Methylbromazimidobenzol $C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}N.CH_3\\N\geqslant N\end{matrix}\right.$. Durch Destillation von Dimethylbrombenzolazammoniumjodid im Vacuum (Zincke, Arzberger Ann. 249, 364). Nadeln. Schmp. 79—80°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Dimethylbrombenzolazammoniumjodid $C_6H_3BrN_3(CH_3)_2J$. Aus Bromazimidobenzol oder Acetbromazimidobenzol und CH_3J (Zincke, Arzberger Ann. 249, 366). Nadeln. Schmilzt unter Abspaltung von CH_3J bei 222°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

γ-Benzylbromazimidobenzol $C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}N.CH_2.C_6H_5\\N\geqslant N\end{matrix}\right.$. Aus Bromazimidobenzol durch Einwirkung von Benzylchlorid in Holzgeist (Zincke, Arzberger Ann. 249, 367). Feine Nadeln. Schmp. 108°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Jodmethylat $C_6H_3BrN_3(C_7H_7)CH_3J$. Nadeln. Schmp. 153—154°.

Dibenzylbrombenzolazammoniumchlorid $C_6H_3BrN_3(C_7H_7)_2Cl$. Entsteht neben dem Monobenzylderivat aus Bromazimidobenzol, Benzylchlorid und Holzgeist bei 100° (Zincke, Arzberger Ann. 249, 368).

Trichlorbromazimidobenzol $C_6HCl_3BrN_3$. Durch Kochen der salzsauren Lösung des Acetbromazimidobenzols mit HNO_2 (Zincke, Arzberger Ann. 249, 371). Blättchen oder Nadeln. Schmp. 246—250°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Löslich in Na_2CO_3. Verbindet sich nicht mit Säuren.

γ-Methyltrichlorbromazimidobenzol $C_6Cl_3Br\left\langle\begin{matrix}N.CH_3\\N\geqslant N\end{matrix}\right.$. Aus Trichlorbromazimidobenzol mit Methylbromid und $CH_3.OH$ (Zincke, Arzberger Ann. 249, 372). Lange Nadeln. Schmp. 196°. Unlöslich in H_2O.

Dimethyl-trichlorbromazammoniumjodid $C_6Cl_3BrN_3(CH_3)_2J$. Aus Trichlorbromazimidobenzol mit CH_3J und CH_3OH bei 100° (Zincke, Arzberger Ann. 249, 372). Nadeln. Schmp. 183°. Schwer löslich in H_2O.

Nitroazimidobenzol $C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle N$. Aus salpetersaurem Nitro-o-phenylendiamin ($NH_2:NH_2:NO_2 = 1:2:4$) durch salpetrige Säure (Hofmann Ann. 115, 251). Lange Nadeln. Schmp. 211°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Basen.

γ-(α)-Naphtyl-nitroazimidobenzol $C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}N.C_{10}H_7\\N\geqslant N\end{matrix}\right.$. Aus Nitro-amidophenyl-α-naphtylamin durch Aethylnitrit und HCl (Heim Ber. 21, 2303). Braune

Krystalle. Schmp. 182°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Schwer löslich in Aether und CS_2, leichter in $CHCl_3$ und Benzol.

γ-(β)-Naphtylnitroazimidobenzol $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}N\cdot C_{10}H_7\\ N\geqslant N\end{matrix}$. Aus Nitro-amido-β-naphtylamin durch salpetrige Säure (Heim Ber. 21, 592). Nadeln. Schmp. 203 bis 204°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig.

γ-Phenyl-p-äthoxyazimidobenzol $C_2H_5O.C_6H_3<\begin{matrix}NC_6H_5\\ N\geqslant N\end{matrix}$. Aus HCl-p-Aethoxy-o-amidodiphenylamin durch $NaNO_2$ (Jacobson, W. Fischer Ber. 25, 998). Farblose rechteckige Tafeln (aus Eisessig). Schmp. 107—108°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in Ligroïn.

Jodmethylat $C_{14}H_{13}N_3O.CH_3J$ (Ber. 25, 1004). Lange goldgelbe Nadeln. Wird durch Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Jodmethyl zerlegt.

Verbindung $C_2H_5O.C_6H_3<\begin{matrix}N\cdot CO_2.C_2H_5\\ N\geqslant N\end{matrix}$. Aus HCl-Amidoäthoxyphenylurethan durch salpetrige Säure (Köhler J. pr. (2) 29, 273). Weisse verfilzte Nadeln. Zersetzt sich unter 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Dimethoxyazimidobenzol $(C_2H_5O)_2C_6H_2<\begin{matrix}NH\\ N\geqslant N\end{matrix}$. Beim Behandeln von Diamidohydrochinonäther mit salpetriger Säure (Nietzki Ber. 12, 41; Ann. 215, 151; Ber. 23, 1211). Farblose flache Nadeln. Schmp. 233°. Löslich in heissem Alkohol und in Eisessig.

Azimidobenzoësäure $CO_2H.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\ N\geqslant N\end{matrix}$ ($CO_2H:N:N=1:3:4$). Aus salzsaurer (a)-o-Diamidobenzoësäure durch $NaNO_2$ (Griess J. pr. (2) 5, 239; Ber. 2, 436). Durch Kochen von β-Nitrouramidobenzoësäure oder von Nitro-p-Uramidobenzoësäure mit KHO (Griess Ber. 15, 1880); aus Azimidouramidobenzoësäure durch Kochen mit Wasser und durch Versetzen von p-Diazobenzolsulfosäure mit einer Lösung von HCl-(a)-m-Diamidobenzoësäure (Griess Ber. 15, 2198). Kurze Nadeln. Enthält Krystallwasser. Sehr schwer löslich in heissem Wasser.

Azimidouramidobenzoësäure $CO_2H.C_6H_3<\begin{matrix}N\cdot CONH_2\\ N\geqslant N\end{matrix}$. Durch Einwirkung von KNO_2 auf HCl-β-Amido-m-uramidobenzoësäure oder Amido-p-uramidobenzoësäure (Griess Ber. 15, 1881). Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

v-Azimidobenzoësäure $CO_2H.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\ N\geqslant N\end{matrix}$ ($CO_2H:N:N=1:2:3$). Aus HCl-(v)-o-Diamidobenzoësäure durch $NaNO_2$ (Griess Ber. 2, 436; J. pr. (2) 5, 239); durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf HCl-(v)-m-Diamidobenzoësäure (Griess Ber. 15, 2198). Lange seideglänzende Nadeln. Enthält Krystallwasser. Schwer löslich in heissem Wasser.

β-(p)Tolyl-azimidobenzoësäure $C_6H_3<\begin{matrix}CO_2H\\ NC_6H_4.CH_3\\ N\geqslant N\end{matrix}$ ($N.C_7H_7:N:CO_2H=1:2:4$). Aus p-Toluido-m-amidobenzoësäure und Amylnitrit (Heidensleben Ber. 23, 3454). Röthliche Nadeln. Schmp. 271°. Löslich in Alkohol.

Nitro-γ-(p)-Tolylazimidobenzoësäure $C_{14}H_{10}N_4O_4$. Aus der vorstehenden Verbindung durch rauchende HNO_3 (Heidensleben Ber. 23, 3455). Gelblich weisses Pulver. Schmp. 253°. Löslich in Alkohol.

Azimidotoluol $C_7H_6<\begin{matrix}NH\\ N\geqslant N\end{matrix}$ ($CH_3:N:N=1:3:4$). Aus m-p-Toluylendiamin und salpetriger Säure (Ladenburg Ber. 9, 221; Nölting, Abt Ber. 20, 3001), durch Kochen von Acetazimidotoluol mit verdünnter H_2SO_4 oder HCl (Bössneck Ber. 19,1759; Zincke, Lawson Ann. 240, 116) und aus $C_7H_6<\begin{matrix}N-CO.NHC_6H_5\\ N\geqslant N\end{matrix}$ durch

Erhitzen für sich oder mit Alkalien (Leuckart J. pr. (2) 41, 325). Krystalle. Schmp. 83° (85° Leuck.). Sdp. 323°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aether und heissem Wasser.

Acetylazimidotoluol $C_7H_6\langle{}^{N\,.\,C_2H_3O}_{N\,\rangle N}$

a) α-Derivat. Aus p-Acet-m-p-toluylendiamin durch $NaNO_2$ und HCl (Bössneck Ber. 19, 1758) und neben dem β-Derivat aus Azimidotoluol und Acetylchlorid (Zincke, Lawson Ann. 240, 119). Lange feine Nadeln. Schmp. 132°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren.

b) β-Derivat. Entsteht neben dem α-Derivat. Lange Nadeln oder grosse monokline Krystalle. Schmp. 93—94°.

Dimethyltoluolazammoniumjodid $C_7H_6N_3(CH_3)_2J$. Aus Azimidotoluol durch Methyljodid und Holzgeist (Zincke, Lawson Ann. 240, 126). Nadeln. Schmp. 217°. Das Hydroxyd ist krystallinisch.

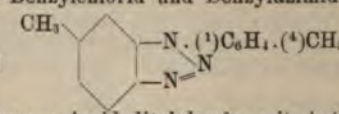
γ-Aethylazimidotoluol $C_7H_6\langle{}^{N(C_2H_5)}_{N\,\rangle N}$. Aus Aethyltoluylendiamin durch salpetrige Säure (Nölting, Abt Ber. 20, 3000). Nadeln. Schmp. 147°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Diäthyltoluolazammoniumjodid $C_7H_6N_3(C_2H_5)_2J$ (Zincke, Lawson Ann. 240, 130). Feine Nadeln. Schmp. 95—97°.

γ-Benzylazimidotoluol $C_7H_6\langle{}^{N\,.\,CH_2C_6H_5}_{N\,\rangle N}$. Aus Azimidotoluol, Benzylchlorid und Alkohol bei 140°. (Zincke, Lawson Ann. 240, 130). Lange Nadeln. Schmp. 102—103°. Unlöslich in Wasser.

Jodmethylat $C_7H_6N_3(C_7H_7)CH_3J$ (Zincke, Arzberger Ann. 249, 351). Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol.

Dibenzyltoluolazammoniumchlorid $C_7H_6N_3(C_7H_7)_2Cl$. Entsteht neben der Monobenzylverbindung (Ann. 240, 130). Rhombische Prismen. Schmp. 192°. Zerfällt beim Erhitzen in Benzylchlorid und Benzylazimidotoluol.

γ-(p)-Tolyl-azimido-p-toluol  . Durch Kochen der alkoholischen Lösung von o-Amidoditolylamin mit Aethylnitrit und Schwefelsäure (Täuber Ber. 25, 1023). Weisse körnige Krystalle. Schmp. 95°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

γ-Dinitrophenylazimidotoluol $C_7H_6\langle{}^{N-(^1)C_6H_3<{}^{NO_2(^2)}_{NO_2(_4)}}_{N\,\rangle N}$. Aus Dinitrophenylamidotolylamin durch salpetrige Säure (Ernst Ber. 23, 3428). Feine glänzende Nadeln. Schmp. 186°. Fast unlöslich in Aether, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Färbt sich leicht.

Azimidotolyl-γ-phenylharnstoff $C_7H_6\langle{}^{N-CO\,.\,NHC_6H_5}_{N\,\rangle N}$. Aus Phenyl-o-amidotolylharnstoff durch KNO_2 und HCl (Leuckart J. pr. (2) 41, 325). Farblose Krystalle. Schmp. 159—160°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, löslich in Benzol.

Trichlorazimidotoluol $CH_3\,.\,C_6Cl_3<{}^{NH}_{N\,\rangle N}$. Durch Kochen von Azimidotoluol mit Königswasser (Zincke, Arzberger Ann. 249, 370). Nadeln. Schmp. 240°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

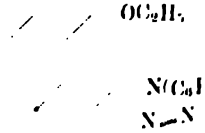
γ-Methyltrichlorazimidotoluol $CH_3\,.\,C_6Cl_3\langle{}^{N\,.\,CH_3}_{N\,\rangle N}$. Aus Trichlorazimidotoluol, CH_3J und Holzgeist (ibid). Feine Nadeln. Schmp. 213°. Löslich in Alkohol.

Dimethyltrichlorazammoniumjodid $CH_3.C_6Cl_3N_3(CH_3)_2J$. Entsteht neben der Monomethylverbindung (ibid). Nadeln Schmp 210°.

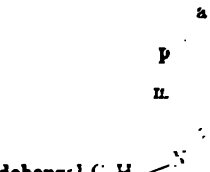
γ-Phenylazimidonaphtalin $C_{10}H_6\begin{matrix}N\\ \\ N\end{matrix}\!\!>\!\!N.C_6H_5$. Aus basischem o-Amido-β-naphtylphenylamin $C_{10}H_6<^{NH_2\alpha}_{NHC_6H_5\beta}$ durch Amylnitrit oder aus salzsaurem o-Amido-β-naphtylphenylamin durch $NaNO_2$ und Eisessig (Zincke, Campbell Ann. 255, 344). Dicke weisse Nadeln oder glasglänzende Prismen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, löslich in heissem Alkohol. Schmp. 149 -150°.

Methylphenylnaphtalinazammoniumjodid $C_{10}H_6\begin{matrix}N(CH_3)J\\ \\ N\end{matrix}\!\!>\!\!N.C_6H_5$. Aus Phenylazimidonaphtalin und CH_3J bei 100° (Zincke, Campbell Ann. 255, 345). Fast farblose Nadeln. Schmilzt bei 196° unter Abspaltung von CH_3J. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Wasser und Eisessig. Das Chlorid bildet weisse bei 183° schmelzende Nadeln. Das Hydroxyd ist nur in Lösung erhalten worden.

Aethylphenylnaphtalinazammoniumjodid $C_{10}H_6\begin{matrix}N(C_2H_5)J\\ \\ N\end{matrix}\!\!>\!\!N.C_6H_5$. Aus Phenylazimidonaphtalin und C_2H_5J bei 100° (Zinke, Campbell Ann. 255, 346) Fast farblose Nadeln. Schmilzt bei 192° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

γ-Phenyl-α-äthoxy-(α)-azimidonaphtalin  . Aus α-Aethoxy-α-amido-β-naphtylphenylamin durch Amylnitrit und Essigsäure (Witt, Schmidt Ber. 25, 1017). Farblose Rhomboëder oder Nadeln. Schmp. 160°.

Pseudoazimide.

β-Phenyl-ps-azimidobenzol  Entsteht durch Erwärmen von Diazoamidobenzol mit Anilin neben Amidoazobenzol (Goldschmidt, Widmann Ber. 21. 1633) und aus der Amidoverbindung durch Kochen mit Natronlauge und concentrirte Schwefelsäure (Goldschmidt, Meisinger Ber. 21, 3043). Lange glänzende Nadeln. Schmp. [illegible]. Leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol. Unlöslich in verdünnten Säuren und in Alkalien.

Nitro-β-phenyl-ps-azimidobenzol $C_6H_4\begin{matrix}N(NO_2)\\ \\ N\end{matrix}\!\!>\!\!N.C_6H_5$. Durch Behandeln von β-Phenylazimidobenzol mit concentrirter Salpetersäure (Widmann Ber. 21, [illegible]). Schmp. 275°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in Aether und Benzol, schwer in Wasser und Eisessig.

m-Nitro-β-phenyl-ps-azimidobenzol [illegible]

von Dinitrophenyl-phenylhydrazin mit Alkohol auf 120° (Willgerodt, Hermann J. pr. (2) 40, 252), oder durch Kochen von Dinitrobrombenzol mit Phenylhydrazin, Natriumacetat und Alkohol (Kehrmann, Messinger Ber. 25, 898). Bräunliche Nädelchen. Schmp. 178°. Sublimirt in fast weissen Nadeln.

m-Amido-β-phenyl-ps-azimidobenzol $NH_2 . C_6H_3 <\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}> N . C_6H_5$. Aus der Nitroverbindung durch $SnCl_2$ und alkoholische HCl (Kehrmann, Messinger Ber. 25, 900). Gelbe Blätter oder concentrisch gruppirte, flache Nadeln. Schmp. 183°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. Die Lösungen fluoresciren.

β-Phenyl-ps-azimidodinitrobenzol $C_6H_2(NO_2)_2 <\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}> N . C_6H_5$. Aus Pikrylhydrazin durch Alkohol. 2 Isomere.

α) Aus dem reinen Pikrylhydrazin durch Kochen mit Alkohol (Willgerodt J. pr. (2) 40, 266). Hellgelber Körper. Schmp. 219°.

β) Entsteht neben der α-Verbindung beim Kochen von Pikrylchlorid mit Alkohol und salzsaurem Phenylhydrazin (ibid.). Dunkelgelb. Schmp. 238°. Die β-Verbindung (unrein) entsteht auch aus Pikrylphenylhydrazin oder Trinitrophenylazobenzol durch Kochen mit Eisessig-Jodkaliumlösung (ev. KBr) (Willgerodt Ber. 24, 595).

Trinitro-ps-azimidobenzol $C_{12}H_6N_8(NO_2)_3$. Durch Erwärmen von Nitro-ps-azimidobenzol mit rauchender HNO_3 (Willgerodt, Hermann J. pr. (2) 42, 130). Gelbe Nadeln. Schmp 238°.

β-(m)-Chlorphenyl-ps-azimidonitrobenzol $NO_2 . C_6H_3 <\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}> N . (^1)C_6H_4(^3)Cl$. Aus o-p-Dinitrophenyl-m-chlorazobenzol durch Erhitzen mit Alkohol auf 150° (Willgerodt, Mühe J. pr. (2) 44, 459). Weisse weiche Nadeln. Schmp 159°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig und $CHCl_3$.

β-(p)-Chlorphenyl-ps-azimido-nitrobenzol $NO_2 . C_6H_3 <\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}> N . (^1)C_6H_4(^4)Cl$. Aus o-p-Dinitrophenyl-p-chlorazobenzol und Alkohol bei 115—120° (Willgerodt, Böhm J. pr. (2) 44, 491). Dunkelrothe Krystalle. Zersetzt sich bei 126—127°.

β-(p)-Bromphenyl-ps-azimido-nitrobenzol $NO_2 . C_6H_3 <\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}> N(^1)C_6H_4(^4)Br$. Aus o-p-Dinitro-phenyl-p-bromazobenzol und Alkohol bei 150° (Willgerodt, Ellon J. pr. (2) 44, 475). Gelbbraune Nädelchen. Schmp. 222°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

β-(m)-Chlorphenyl-ps-azimido-dinitrobenzol $(NO_2)_2 . C_6H_2 <\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}> N . (^1)C_6H_4(^3)Cl$. Aus Pikryl-m-chlorazobenzol und Alkohol bei 120° (Willgerodt, Mühe J. pr. (2) 44, 454). Gelbe Blättchen. Schmp. 184°. Löslich in Benzol, $CHCl_3$, Eisessig etc.

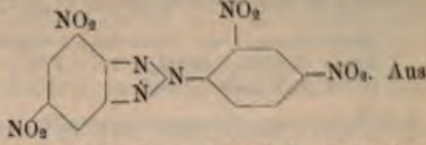
β-(p)-Chlorphenyl-ps-azimidodinitrobenzol $(NO_2)_2 . C_6H_2 <\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}> N . (^1)C_6H_4(^4)Cl$. Aus Pikryl-p-chlorhydrazobenzol und Alkohol bei 120° (Willgerodt, Böhm J. pr. (2) 43, 488). Gelbe Nadeln. Schmp. 200°.

β-(p)-Bromphenyl-ps-azimido-dinitrobenzol $(NO_2)_2 . C_6H_2 <\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}> N(^1) . C_6H_4(^4)Br$. Aus Pikryl-p-bromphenylhydrazin und Alkohol bei 130—140° (Willgerodt, Ellon J. pr. (2) 44, 71). Gelbe Nadeln. Schmp. 241°.

Verbindung $(NO_2)_2 . C_6H_2 <\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}> N . C_6H_3(NO) . N : N . C_6H_5$ (?). Aus Trinitronitrosoazobenzolphenylhydrazin und Alkohol bei 160° (Willgerodt, Mühe J. pr. (2) 44, 461). Amorph, hellbraun. Zersetzt sich bei 175—176°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und $CHCl_3$.

Verbindung $(NO_2)_2 . C_6H_2 <\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}> N . C_6H_3(NO) . N_2 . (^1)C_6H_4(^4)Cl$ (?). Aus Trinitroso-

azobenzol-p-chlorphenylhydrazin und Alkohol bei 120° (Willgerodt, Böhm J. pr. (2) 43, 494). Krystalle. Schmp. 146—147°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton.

Dinitro-β-phenyl-ps-azimido-dinitrobenzol  . Aus β-Phenyl-ps-azimidobenzol oder β-Phenyl-ps-azimidonitrobenzol durch Kochen mit Salpeter-Schwefelsäure (Willgerodt Ber. 25, 2662). Hellgelbe Platten oder Prismen. Schmp. 195—196°. Löslich in Aceton, Benzol und Toluol, schwerer in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

β-(α)-Naphtyl-ps-azimido-nitrobenzol $NO_2 . C_6H_3 \langle \begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix} \rangle N . C_{10}H_7$. Aus o-p-Dinitrophenyl-$\alpha$-hydrazonaphtalin durch Alkohol bei 120—130° (Willgerodt, Schulz J. pr. (2) 43, 187). Gelb, amorph. Schmp. 162°.

β-(β)-Naphtyl-ps-azimido-nitrobenzol $NO_2 . C_6H_3 \langle \begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix} \rangle N . C_{10}H_7$. Aus o-p-Dinitrophenyl-$\beta$-hydrazonaphtalin und Alkohol bei 120° (Willgerodt, Schulz J. pr. (2) 43, 188). Gelb, amorph. Schmp. 178°. Löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol.

β-(α)-Naphtyl-ps-azimido-dinitrobenzol $(NO_2)_2 . C_6H_2 \langle \begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix} \rangle N . C_{10}H_7$. Aus Pikryl-$\alpha$-naphtylhydrazin durch Alkohol bei 120—130° (Willgerodt, Schulz J. pr. (2) 43, 183). Gelbraune feine Nadeln. Schmp. 210°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol.

β-(β)-Naphtyl-ps-azimido-dinitrobenzol $(NO_2)_2 . C_6H_2 \langle \begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix} \rangle N . C_{10}H_7$. Aus Pikryl-$\beta$-naphtylhydrazin und Alkohol bei 120° (W. Sch. J. pr. (2) 43, 183). Gelbbraune Nadeln. Schmp. 231°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und Benzol.

Verbindung $NO_2 . C_6H_2(NO) \langle \begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix} \rangle N . (^1)C_6H_4(^4)Br$ (?). Aus Pikryl-p-bromphenylhydrazin, Trinitrophenyl-p-bromazobenzol, Dinitronitrosophenyl-p-bromazobenzol und β-(p)-Bromphenyl-ps-azimido-dinitrobenzol durch Kochen mit Eisessig-Jodkaliumlösung (Willgerodt Ber. 24, 1320). Gelbliche Nadeln. Schmp. 215°. Löslich in Eisessig, Benzol und siedendem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, schwer in Aether.

β-(p)-Tolyl-ps-azimidotoluol $CH_3 . C_6H_3 \langle \begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix} \rangle N . (^1)C_6H_4 . (^4)CH_3$. Durch Einwirkung von CrO_3 in Eisessig auf p-Amido-p-azotoluol (Zincke Ber. 18, 3143), durch Erhitzen von Diazo-azotoluolimid (Zincke, Lawson Ber. 19, 1456); durch Reduction der Disazoverbindungen $C_7H_7 . N_2 . C_7H_6 . N_2 . C_{10}H_6 . OH$ und $C_7H_7 . N_2 . C_7H_6N_2 . C_{10}H_6 . NH_2$ mit $SnCl_2$ (Zincke, Lawson Ber. 20, 1478). Glänzende dünne Blättchen. Schmp. 125—126°. Leicht löslich in heissem Alkohol, heisser Essigsäure und Benzol.

β-Xylyl-ps-azimidoxylol $(CH_3)_2 . C_6H_2 \langle \begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix} \rangle N . C_6H_2(CH_3)_2$. Durch Behandeln der eisessigsauren Lösung von o-Amidoazoxylol mit Kaliumbichromat (Zincke, Jänke Ber. 21, 544).

β-Cumyl-ps-azimidocumol $(CH_3)_3 . C_6H \langle \begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix} \rangle N . C_6H_2(CH_3)_3$. Durch Einwirkung von $K_2Cr_2O_7$ auf eine eisessigsaure Lösung von o-Amidoazocumol (Zincke, Jänke Ber. 21, 547) und durch Erhitzen des Diazoimids des o-Amidoazocumols

(ibid). Grosse glänzende Blättchen. Schmp. 83—85°. Löslich in Methylalkohol.

β-Phenyl-ps-azimido-(β)-naphtalin $C_{10}H_6<\overset{N}{\underset{\dot{N}}{>}}N.C_6H_5$. Durch Behandeln der Eisessig-Lösung von Benzolazo-β-naphtalin mit CrO_3 (Zincke Ber. 18, 3136). Feine Nadeln. Schmp. 107—108°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heissem Eisessig.

β-(o)-Nitrophenyl-ps-azimido-naphtalin $C_{10}H_6<\overset{N}{\underset{\dot{N}}{>}}N.(^1)C_6H_4.(^2)NO_2$. Aus o-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (Meldola, Hughes Chem. Soc. 1891, I, 372 flg.).

β-(m)-Nitrophenyl-ps-azimido-naphtylamin $C_{10}H_6<\overset{N}{\underset{\dot{N}}{>}}N.(^1)C_6H_4.(^3)NO_2$. Aus m-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin (ibid.).

β-(p)-Nitrophenyl-ps-azimido-naphtylamin $C_{10}H_6<\overset{N}{\underset{\dot{N}}{>}}N.(^1)C_6H_4(^4)NO_2$. Aus p-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin (ibid.).

β-(o)-Oxyphenyl-ps-azimidonaphtalin $C_{10}H_6<\overset{(\alpha)N}{\underset{(\beta)\dot{N}}{>}}N.(^1)C_6H_4.(^2)OH$. Durch Erwärmen von o-Oxybenzolazo-α-naphtylamin mit verdünnter NaOH und Bleisuperoxyd (Zincke, Lawson Ber. 18, 3137). Weisse seideglänzende Nadeln. Schmp 140°. Leicht löslich in heissem Eisessig, Alkohol, Benzol und in wässrigen Aetzalkalien, unlöslich in kohlensaurem Alkali.

β-(p)-Oxyphenyl-ps-azimidonaphtalin $C_{10}H_6<\overset{(\alpha)N}{\underset{(\beta)N}{>}}N.(^1)C_6H_4.(^4)OH$. Aus p-Oxybenzolazo-α-naphtylamin durch Natronlauge und Bleisuperoxyd (Zincke, Lawson Ber. 18, 3138). Dicke Spiesse, harte Warzen oder asbestartige Nadeln. Schmp. 198—199°. Löslich in heissem Alkohol und heissem Eisessig; schwer in Benzol und Toluol.

β-γ-Diphenyl-naphtalinazammoniumhydroxyd $C_{10}H_6\langle\overset{OH}{\underset{\dot{N}}{N}}\rangle\overset{C_6H_5}{N.C_6H_5}$ (?). Durch Behandeln einer Eisessiglösung von Benzolazo-β-phenylnaphtylamin mit CrO_3 (Zincke, Lawson Ber. 20, 1174). Das entstehende Chromat wird durch Salzsäure und Alkohol in das Chlorid verwandelt und aus letzterem die Base durch Ag_2O gewonnen. — Ist nur in Lösung bekannt, stark alkalisch und schmeckt wie die Salze intensiv bitter. Das in Wasser schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 243°.

β-(p)-Tolyl-γ-phenylnaphtalinazammoniumhydroxyd $C_{10}H_6\langle\overset{OH}{\underset{\dot{N}}{N}}\rangle\overset{C_6H_5}{N.C_7H_7}$ (?). Durch Behandeln der Eisessiglösung von p-Toluolazo-β-naphtylphenylamin mit Kaliumbichromat (Matthes Ber. 23, 1326). Das schwer lösliche Nitrat schmilzt bei 284—285°; das Pikrat bei 238—239°.

β-Phenyl-γ-(p)-tolylnaphtalinazammoniumhydroxyd $C_{10}H_6\langle\overset{OH}{\underset{\dot{N}}{N}}\rangle\overset{C_7H_7}{N.C_6H_5}$. Aus Benzolazo-β-naphtyltolylamin durch Chromsäure in Eisessig (Matthes Ber. 23, 1328). Das Nitrat bildet feine Nadeln, schmilzt noch nicht bei 320°, das Pikrat (feine gelbe Nadeln) hat den Schmelzpunkt 206—207°.

β-Phenyl-γ-(α)naphtylnaphtalinazammoniumhydroxyd $C_{10}H_6\langle\overset{OH}{\underset{\dot{N}}{N}}\rangle\overset{C_{10}H_7}{N.C_6H_5}$. Aus Benzolazo-α-β-dinaphthylamin (Matthes Ber. 23, 1330). Das schwer lösliche Nitrat schmilzt bei 245—250° unter Zersetzung.

β-(α)-Naphtyl-γ-phenylnaphtalinazammoniumhydroxyd $C_{10}H_6\langle^{OH}_{N}\rangle N\langle^{C_6H_5}_{N.C_{10}H_7}$ Aus α-Naphtalinazo-β-naphtylphenylamin durch CrO_3 in Eisessig (Matthes Ber. 23, 1331). Das Nitrat krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Nadeln; das Pikrat schmilzt bei 270—271°.

β-(β)-Naphtyl-γ-phenylnaphtalinazammoniumhydroxyd $C_{10}H_6\langle^{OH}_{N}\rangle N\langle^{C_6H_5}_{N.C_{10}H_7}$. Aus β-Naphtalinazo-β-naphtylphenylamin durch CrO_3 (M. Ber. 23, 1332). Das Nitrat (gelbliche Nadeln) ist in Wasser schwer löslich, das Pikrat (gelbe Nadeln) schmilzt bei 214°.

---

m-Chlor-o-nitrosoazobenzol $C_6H_3(^3)Cl(^1)(NO).N_2.C_6H_5$ (?). Aus m-Chlor-o-nitrohydrazobenzol $C_6H_3Cl(NO).NH.NH.C_6H_5$ durch Kochen mit Eisessig (Willgerodt, Ferko J. pr. (2), 37, 356; Willgerodt, Ellon J. pr. (2), 44, 67). Nadeln. Schmp. 142°. Löslich in Alkohol.

o-Nitroso-m-chlordibromazobenzol $C_{12}H_6ClBr_2N_2.NO$. Aus o-Nitro-m-chlorhydrazobenzol durch Kochen mit Brom in $CHCl_3$ (Willgerodt, Ellon J. pr. (2) 44, 68). Rothe Nädelchen. Schmp. 143—144°.

Nitro-nitrosoazobenzol $C_6H_3\langle^{(NO)}_{(NO_2)}\rangle.N_2.C_6H_5$ (?). Durch Kochen von m-Dinitrohydrazobenzol mit Eisessig (Willgerodt, Ferko J. pr. (2) 37, 352; Willgerodt, Hermann J. pr. (2) 40, 254). Gelbe Nadeln. Schmp. 175°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in heissem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

Nitronitrosophenyl-m-chlorazobenzol $C_6H_3(NO_2)(NO).N_2.(^1)C_6H_4(^3)Cl$. Aus α-Dinitrophenyl-m-chlorphenylhydrazin durch Kochen mit Eisessig (Willgerodt, Mühe J. pr. (2) 44, 458). Feine gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Nitro-nitrosophenyl-p-chlorazobenzol $C_6H_3(NO_2)(NO).N_2.(^1)C_6H_4(^4)Cl$. Aus o-p-Dinitrophenyl-p-chlorphenylhydrazin durch Eisessig (Willgerodt, Böhm J. pr. (2) 43, 490). Grünlich-gelbe Nadeln. Schmp. 217—218°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, Benzol und $CHCl_3$.

Nitro-nitrosophenyl-p-bromazobenzol $C_6H_3(NO_2)(NO).N_2.(^1)C_6H_4(^4)Br$. Durch Kochen von o-p-Dinitrophenyl-p-bromphenylhydrazin mit Eisessig (Willgerodt, Ellon J. pr. (2) 44, 72). Gelbe Nadeln. Schmp. 242°. Löslich in Eisessig.

Dinitro-nitroso-azobenzol $(NO_2)_2.C_6H_2(NO).N_2.C_6H_5$. Aus Pikrylphenylhydrazin durch Eisessig (Willgerodt, Ferko J. pr. (2) 37, 347; Freund Ber. 22, 1663). Goldgelbe Blättchen. Schmp. 247,5° (249° F.).

Dinitro-nitroso-phenyl-o-chlorazobenzol $(NO_2)_2.C_6H_2(NO).N_2.(^1)C_6H_4(^2).Cl$. Aus Pikryl-o-chlorphenylhydrazin durch Kochen mit Eisessig (Willgerodt Ber. 24, 1662). Gelbrothe Säulen. Schmp. 244—245°. Löslich in Eisessig, fast unlöslich in Benzol.

Dinitro-nitrosophenyl-m-chlorazobenzol $(NO_2)_2C_6H_2(NO).N_2(^1)C_6H_4(^3)Cl$. Aus Pikryl-m-chlorphenylhydrazin und Eisessig (Willgerodt. Mühe J. pr. (2) 44, 453). Gelbe Prismen und Blättchen. Schmp. 204—205°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Benzol und $CHCl_3$.

Dinitro-nitrosophenyl-p-chlorazobenzol $(NO_2)_2C_6H_2(NO).N_2.(^1)C_6H_4(^4)Cl$. Aus Pikryl-p-chlorphenylhydrazin durch Eisessig (Willgerodt, Böhm J. pr. (2) 43, 486). Gelbe, weiche Nadeln. Schmp. 242—243°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Dinitroso-nitrophenyl-p-bromazobenzol $(NO_2)_2C_6H_2(NO)N_2.(^1)C_6H_4.(^4)Br$. Durch Kochen von Pikryl-p-bromphenylhydrazin mit Eisessig (Willgerodt, Ellon J. pr. (2) 44, 70), oder aus Pikryl-phenylhydrazin durch Einwirkung von Brom in $CHCl_3$ oder durch Behandeln von Pikrylhydrazin oder Trinitroazobenzol mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure (Willgerodt Ber. 24, 595). Nadeln oder Säulen. Schmp. 269°.

Dinitro-nitrosophenyl-nitro-m-chlorazobenzol $(NO_2)_2.C_6H_2(NO).N_2.C_6H_3(NO_2)Cl$. Durch Erhitzen von Dinitro-nitroso-m-chlorazobenzol mit Salpeter-Schwefel-

säure (Willgerodt, Mühe J. pr. (2) 44, 454). Gelbes, amorphes Pulver, sintert bei 120°, schmilzt bei 194°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, Benzol und $CHCl_3$.

Trinitro-nitrosoazobenzol $C_{12}H_6N_2(NO_2)_6NO$. Beim Kochen von Nitronitrosoazobenzol mit rauchender HNO_3 (Willgerodt, Hermann J. pr. (2) 42, 129). Gelbe Kryställchen. Schmp. 224°. Schwer löslich in heissem Wasser, heissem Alkohol und Aether, leichter in Eisessig, Benzol und $CHCl_3$.

Trinitro-nitroso-p-chlorazobenzol $(NO_2)_2C_6H_2(NO).N_2.(^1)C_6H_3(NO_2)(^4)Cl$. Aus Dinitro-nitrosophenyl-p-chlorazobenzol durch Salpeter-Schwefelsäure (Willgerodt, Böhm. J. pr. (2) 43, 488). Feine gelbe Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 180—181°.

Dinitro-nitrosophenyl-dinitro-p-chlorazobenzol

$$(NO_2)_2C_6H_2(NO).N_2.(^1)C_6H_2(NO_2)_2(^4)Cl.$$

Aus Trinitro-nitroso-p-chlorazobenzol durch Kochen mit Salpeter-Schwefelsäure (Willgerodt, Böhm J. pr. (2) 43, 489). Weisslich-gelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 160—161°.

o-p-Nitro-nitrophenyl(α)-azonaphtalin $NO_2.C_6H_3(NO)N_2.C_{10}H_7(\alpha)$. Aus o-p-Dinitrophenyl-$\alpha$-naphtylhydrazin und Eisessig (Willgerodt, Schulz J. pr. (2) 43, 186). Grüne Nädelchen. Schmp. 201°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol.

o-p-Nitro-nitroso-phenyl-β-azonaphtalin $(NO_2).C_6H_3(NO).N_2.C_{10}H_7(\beta)$. Aus Dinitrophenyl-$\beta$-naphtylhydrazin durch Eisessig (Willgerodt, Schulz J. pr. (2) 43, 187). Feine gelbe Nädelchen. Schmp. 225°. Löslich in Eisessig, schwerer in Benzol und Alkohol.

Dinitro-nitrosophenyl-α-azonaphtalin $(NO_2)_2.C_6H_2(NO)N_2.C_{10}H_7(\alpha)$. Aus Pikryl-$\alpha$-naphtylhydrazin durch Eisessig (Willgerodt, Schulz J. pr. (2) 43, 182). Gelbe Nadeln. Schmp. 232°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig und Alkohol.

Dinitro-nitrosophenyl-β-azonaphtalin $(NO_2)_2.C_6H_2(NO)N_2.C_{10}H_7(\beta)$. Aus Pikryl-$\beta$-naphtylhydrazin und Eisessig (W. Sch. J. pr. (2) 43, 183). Goldgelbe Blättchen. Schmilzt bei 245° unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, Aether und Benzol.

Trinitro-nitroso-azobenzol-phenylhydrazin

$$C_6H_2(NO_2)_2(NO).N_2.(^1)C_6H_3(NO_2).(^3)NH.NHC_6H_5.$$

Aus Trinitronitroso-m-chlorazobenzol und Phenylhydrazin (Willgerodt, Mühe J. pr. (2) 44, 460). Rothes amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 130°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig

Dinitrodinitroso-disazobenzol $(NO_2)_2.C_6H_2(NO)N_2.(^1)C_6H_2(NO)(^3)N_2.C_6H_5$. Aus der vorstehenden Verbindung durch Kochen mit Alkohol (Willgerodt, Mühe J. pr. (2) 44, 461). Amorph, gelbbraun. Zersetzt sich bei 158°. Leicht löslich in Eisessig und $CHCl_3$.

Trinitro-nitroso-azobenzolphenylhydrazin

$$(NO_2)_2C_6H_2(NO).N_2.(^1)C_6H_3(NO_2).(^4)NH.NH.C_6H_5.$$

Aus Trinitronitroso-p-chlorazobenzol mit alkoholischem Phenylhydrazin (Willgerodt, Böhm J. pr. (2) 43, 492). Dunkelbrauner mikrokrystallinischer Körper. Zersetzt sich bei 115—116°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Alkohol und Benzol; leicht zersetzlich.

Trinitro-nitroso-azobenzol-p-chlorazobenzol

$$(NO_2)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_3(NO).N_2.(^1)C_6H_4(^4)Cl.$$

Durch Kochen von Tetranitroazobenzol-p-chlorphenylhydrazin mit Eisessig (Willgerodt, Böhm J. pr. (2) 43, 493). Röthlichgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 202—205°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Alkohol.

Trinitro-nitroso-azobenzol-m-chlorphenylhydrazin

$$(NO_2)_2.C_6H_2(NO).N_2.C_6H_3(NO_2).NH.NH.(^1)C_6H_4Cl.(^3)$$

Aus Trinitro-nitroso-m-chlorazobenzol und m-Chlorphenylhydrazin (Wilgerodt, Mühe J. pr. (2) 44, 462). Hellbraunes Pulver. Zersetzt sich bei 169—170°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Eisessig und $CHCl_3$.

Dinitro-dinitroso-m-chlordisazobenzol $(NO_2)_2.C_6H_2(NO)N_2.C_6H_3(NO).N_2.(^1)C_6H_4Cl.(^5)$

Durch Kochen von Tetranitrobenzol-m-chlorphenylhydrazin mit Alkohol (Willgerodt, Mühe J. pr. (2) 44, 464). Grünlich gelbes Pulver. Schmp. 225—226°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Benzol.

Trinitronitroso-azobenzol-p-chlorphenylhydrazin

$$(NO_2)_2C_6H_2(NO) . N_2 . C_6H_3(NO_2) . NH . NH . (^1)C_6H_4(^4)Cl.$$

Aus Trinitro-nitroso-p-chlorazobenzol und alkoholischem Phenylhydrazin (Willgerodt, Böhm J. pr. (2) 43, 493). Dunkelroth. Zersetzt sich bei 110—112°.

Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorazobenzol

$$(NO_2)_2C_6H_2(NO) . N_2 . C_6H_3(NO_2) . N_2 . (^1)C_6H_4Cl.(^4)$$

Aus Trinitronitroso-azobenzol-p-chlorphenylhydrazin durch Einwirkung von Eisessig-Chromsäurelösung (Willgerodt, Böhm J. pr. (2) 43, 494). Gelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 217—218°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Trinitronitrosoazobenzol-nitro-p-chlorazobenzol

$$(NO_2)_2 . C_6H_2(NO) . N_2 . C_6H_3(NO_2)N_2 . (^1)C_6H_3(^4)Cl . (NO_2).$$

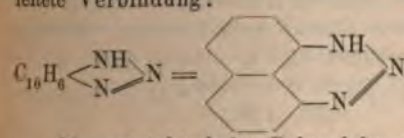
Beim Kochen von Trinitro-nitroso-azobenzol-p-chlorazobenzol mit Salpeter-Schwefelsäure (Willgerodt, Böhm J. pr. (2) 43, 495). Gelblich-weisse Krystalle. Zersetzt sich bei 189—190°. Wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig.

Tetranitro-nitroso-dis-azobenzol-p-chlorphenylhydrazin

$$(NO_2)_2 . C_6H_2(NO) . N_2 . C_6H_3 . (NO_2) . N_2 . (^1)C_6H_3(^4)(NO_2) . NH . NH . (^1)C_6H_4Cl.(^4)$$

Aus Trinitronitroso-azobenzol-nitro-p-chlorazobenzol und p-Chlorphenylhydrazin (W. B. J. pr. (2) 43, 495). Dunkelroth, amorph. Zersetzt sich bei 120—122°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Den Azimiden schliesst sich die vom Peri(1, 8)-naphtylendiamin abgeleitete Verbindung:



mit sechsgliedrigem Condensationsring an.

Sie entsteht beim Behandeln einer Lösung von schwefelsaurem (1, 8) Naphtylendiamin mit Kaliumnitrit (Agular Ber. 7, 315). Rothe Nadeln. Leicht löslich in heissem Benzol oder Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Bildet mit Säuren und Basen unbeständige Salze.

Eine Verbindung $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N(OH)\\ N\geqslant N\end{matrix}\right.$ entsteht beim Kochen von

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\left\langle\begin{matrix}OH\\ N . ONO\end{matrix}\right.\\ N . OK\end{matrix}\right.$$

mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (Harden Ann. 255, 156). Weisse Blättchen oder seideglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Verpufft bei 250°. Wird beim Kochen mit concentrirten Säuren zersetzt.

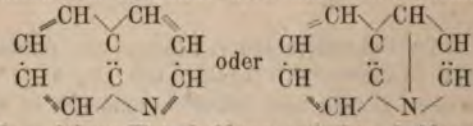
III. Verbindungen, deren Condensationsring von sechs Atomen gebildet wird.

a) Verbindungen, deren Condensationsring fünf Kohlenstoffatome und ein Stickstoffatom enthält.

α) Chinoline.

Das Chinolin C_9H_7N, die Stammform dieser grossen Gruppe von Verbindungen, wurde 1842 von Gerhardt (Ann. 42, 310; 44, 279) beim Schmelzen des natürlich vorkommenden Cinchonins mit Kali entdeckt. Später wurden aus dem Steinkohlentheer chinolinähnliche Basen isolirt, welche die Namen Lenkolin, Iridolin etc. erhielten. Die Untersuchungen von Jacobsen und Reimer (Ber. 16, 1082) und Hoogewerff und van Dorp (R. 4, 125, 285) klärten die Zusammensetzung dieser Flüssigkeiten auf und liessen sie als Gemenge von Chinolin mit seinen nächst höheren Homologen erscheinen. — Synthetisch wurde das Chinolin zuerst von Skraup beim Erhitzen von Anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 erhalten (M. 1, 316; 2, 139).

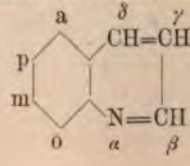
Die Constitution des Chinolins wird durch die Formeln



ausgedrückt. Eine sichere Entscheidung zwischen beiden Schemata ist zur Zeit nicht zu treffen. Diese dem Naphtalin ähnliche Constitution lässt das Chinolin als einen tertiär-basischen Doppelkern erscheinen, dessen stickstofffreie Hälfte einen disubstituirten Benzolring darstellt. Der Condensationskern bildet ein Pyridin, in welchem zwei in Orthostellung stehende Kohlenstoffatome gleichzeitig dem erwähnten Benzolring angehören. Man bezeichnet deshalb auch diese beiden Ringe als den Benzol- und den Pyridinkern des Chinolins.

Die Wasserstoffatome der CH-Gruppen können durch Kohlenwasserstoffreste, Halogen, Nitro-, Amido-, Sulfo-, Hydroxyl-, Carboxyl- und ähnliche Gruppen vertreten werden.

Die Monoderivate existiren in sieben isomeren Formen, welche man entsprechend dem Schema



als o-, m-, p-, a-, β-, γ- und δ-

Derivate bezeichnet. Die Benennung der im Benzolkern alkylirten homologen Chinoline wird meist von den entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffen abgeleitet; Verbindungen der Form $CH_3 . C_6H_3 . C_3H_3N$ unterscheidet man demgemäss als o-, m-, p- oder a-Toluchinoline. Biderivate der Form $(CH_3)_2C_6H_2 . C_3H_3N$ als o-m-, o-p-, o-a-, m-p-, m-a- oder p-a-Xylochinoline. Das in β-Stellung methylirte Chinolin $C_6H_4\begin{matrix}CH=CH\\N=C.CH_3\end{matrix}$ wird als Chinaldin, das entsprechende δ-Derivat $C_6H_4\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\N\quad\quad CH\end{matrix}$ als Lepidin bezeichnet.

Als tertiäre Basen vereinigen sich die Chinoline mit Halogenalkylen zu additionellen Verbindungen, wie $C_6H_4\begin{matrix}CH=CH\\N(CH_3)=CH\end{matrix}J$, in welchen das Stickstoffatom mit fünf Valenzen in Reaction tritt.

Additionell hinzutretende Wasserstoffatome führen die Basen in Hydroproducte über; die Fixirung des Wasserstoffs geschieht fast ausschliesslich durch den Pyridinkern; mit wenigen Ausnahmen treten gleichzeitig vier Atome in das Molecül ein. Die hydrirten Verbindungen z. B. $C_6H_4\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$ bilden ausser den den normalen Körpern entsprechenden Derivaten auch solche, die durch Substitution der Imidgruppe durch Alkyle, Nitroso-, Säure- und ähnliche Reste gebildet werden (α-Derivate).

Diesen α-Derivaten schliessen sich die im Anschluss an die Halogenalkylate behandelten β-Chinolone an, deren wichtigster Repräsentant die Verbindung $C_6H_4\begin{matrix}CH=CH\\N(CH_3)-CO\end{matrix}$ ist, und die nur in wenigen Formen bekannten δ-Chinolone, denen z. B. das α-Methylchinaldon $C_6H_4\begin{matrix}CO\quad\quad CH\\N(CH_3)=C.CH_3\end{matrix}$ entspricht.

—

Eine Reihe von Bildungsweisen der Chinolinverbindungen führt je nach der Wahl der Ausgangsmaterialien zu verschieden substituirten Chinolinabkömmlingen. Unter diesen allgemein anwendbaren Methoden seien besonders die folgenden erwähnt.

1. Innere Condensationen solcher Ortho-amidoverbindungen, in welchen die zur Amidogruppe in Orthostellung befindliche Seitenkette am dritten C-Atom (vom Benzolkern aus gerechnet) ein Sauerstoffatom enthält.

Chinolin entsteht so aus o-Amidozimmtaldehyd:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH:CH.CHO\\NH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH:CH\\N:CH\end{matrix} + H_2O.$$

Chinaldin aus o-Amidozimmtsäuremethylketon:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH:CH.COCH_3\\NH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH:CH\\N:C.CH_3\end{matrix} + H_2O.$$

o-Amidozimmtsäure geht in Carbostyril (β-Oxychinolin):

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CH.COOH\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\N:\dot{C}.OH\end{cases} + H_2O,$$

o-Amidohydrozimmtsäure in Hydrocarbostyril $C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\NH-\dot{C}O\end{cases}$ über.

o-Amidophenylpropiolsäure condensirt (vgl. Einleitung) mit Salzsäure unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente des Condensationsmittels, mit Schwefelsäure unter Addition der Elemente des Wassers zu ∂-Chlor- bezw. ∂-Oxycarbostyril, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}C:C.COOH\\NH_2\end{cases} + HCl = C_6H_4\begin{cases}CCl:CH\\N:\dot{C}.OH\end{cases} + H_2O.$$

2. Erhitzen von primären aromatischen Aminen mit Glycerin, concentrirter Schwefelsäure und einem als Oxydationsmittel dienenden aromatischen Nitrokörper. Die von Skraup angegebene Synthese beruht wahrscheinlich auf der primären Umwandlung des Glycerins in Acrolein, welches sich mit dem Amin unter Wasseraustritt in folgender Weise vereinigt:

$$C_6H_5.NH_2 + CHO.CH:CH_2 = C_6H_5N:CH.CH:CH_2 + H_2O.$$

Unter dem oxydirenden Einfluss des Nitrokörpers tritt der Wasserstoff einer der zur Seitenkette in Orthostellung befindlichen Methenylgruppen des Benzolkerns und eins der Wasserstoffatome der endständigen Methylengruppe unter gegenseitiger Bindung der freiwerdenden Kohlenstoffvalenzen aus. Das resultirende Chinolin bildet sich demnach entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}H\\N:CH.CH:CH.H\end{cases} + O = C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\N:\dot{C}H\end{cases} + H_2O.$$

Die Reaction wird meist in der Weise ausgeführt, dass das Gemisch der Componenten bis zum Eintritt der stürmisch verlaufenden Anfangsreaction und nach Beendigung derselben noch einige Stunden auf ca. 190° erhitzt wird. Aus dem mit Wasser verdünnten sauren Reactionsgemisch entfernt man den Nitrokörper durch Dampfdestillation oder Aether und isolirt aus dem Rückstand die gesuchte Chinolinverbindung durch geeignete Operationen, die je nach der Reaction und Flüchtigkeit der Verbindung auf der Behandlung der neutralisirten oder alkalisirten Flüssigkeit mit Wasserdampf, Aether etc. beruhen.

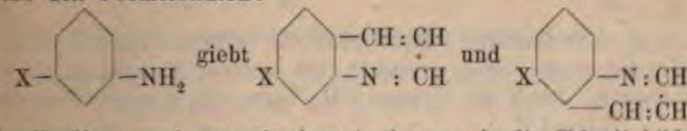
Die Reaction zeichnet sich durch ihre ausserordentlich mannigfaltige Anwendbarkeit aus. Mit ihrer Hülfe sind Anilin, homologe, halogen-, nitro-, sulfosubstituirte Aniline, Amidophenole, Amidocarbonsäuren etc. in die entsprechenden Chinolinderivate verwandelt worden. Aus Anilin entsteht den angeführten Gleichungen gemäss Chinolin, homologe Aniline führen zu homologen Chinolinen, die übrigen Substitutionsproducte des Anilins zu Halogen-, Nitro-, Sulfo-, Oxychinolinen, Chinolincarbonsäuren und ähnlichen Producten. Die Substituenten der nach dieser Methode erhaltenen Chinolinderivate ersetzen ausschliesslich Wasserstoffatome des Benzolkerns.

Bedingung für das Gelingen der Operation ist, dass einer der zur Amidogruppe des aromatischen Amins in Orthostellung befindlichen Methenylreste nicht substituirt ist. — Aromatische Diamine bilden Phenanthroline. Amidosubstituirte Chinolinbasen werden nach dieser Methode nur dann erhalten, wenn die nicht zur Reaction bestimmten Amidogruppen des Di-

bezw. Polyamins durch Einführung von Alkylen der Einwirkung des Acroleïns entzogen oder die zu ihnen in Orthostellung stehenden Methenylgruppen des Benzolkerns durch fest haftende Atome oder Gruppen substituirt sind.

Die zur Oxydation dienenden Nitrokörper werden im Laufe der Reaction in die entsprechenden Amidoderivate verwandelt, welche ihrerseits an der Reaction theilnehmen können. Bei der Anwendung von Nitrobenzol findet sich daher unter den Reactionsproducten zuweilen Chinolin als Nebenproduct. Um diese Bildung zu vermeiden, verwendet man zweckmässig das dem angewendeten Amin entsprechende Nitroderivat und oxydirt z. B. ein Gemisch von m-Amidophenol, Glycerin und H_2SO_4 mit m-Nitrophenol.

Von den monosubstituirten Anilinen bilden die Orthoderivate o-substituirte, die Paraderivate p-substituirte Chinoline. Die Metaderivate des Anilins können m- und a-Substitutionsproducte des Chinolins bilden, entsprechend den Formelbildern:



In allerdings wenig quantitativer Ausbeute geht die Chinolinbildung auch vor sich, wenn Anilin ohne Zusatz von Nitrobenzol oder Nitrobenzol ohne Zusatz von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt wird (Skraup M. 1, 317; Königs Ber. 13, 911). Die Reaction vollzieht sich im ersten Fall unter spontaner Oxydation, im letzteren unter spontaner Reduction. Durch diese Beobachtungen angeregt, haben Claus und Stegelitz (Ber. 17, 2380) und Lellmann und Lippert (Ber. 24, 2623) das Verhalten der zwischen Nitro- und Amidokörpern stehenden Azoverbindungen untersucht und auch aus diesen in analoger Weise Chinolinderivate erhalten. Azobenzol und Azotoluol liessen sich beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure in Chinolin bezw. Toluchinolin, Amidoazobenzol in Chinolin und Phenanthrolin überführen.

Die Umsetzung des Azobenzols entspricht der Gleichung:

$$C_6H_5N{:}N\,.\,C_6H_5 + 2C_3H_4O = 2C_9H_7N + 2H_2O$$

und geht jedenfalls unter Aufspaltung des Azokörpers in Anilin und Nitrobenzol ($3C_6H_5N{:}NC_6H_5 + 4H_2O = 4C_6H_5NH_2 + 2C_6H_5NO_2$) vor sich.

Amidoazobenzol spaltet sich in Anilin, Nitrobenzol und p-Phenylendiamin, welches die Bildung des Phenanthrolins veranlasst.

3. Eine kaum geringere Ausdehnung als die Skraup'sche Synthese hat die von Döbner und von Miller (Ber. 14, 2812; 15, 3075, vgl. Skraup Ber. 15, 897) angegebene Methode zur Darstellung von Chinolinderivaten gefunden. Die Synthese beruht auf der Einwirkung concentrirter Mineralsäuren auf das Gemenge primärer aromatischer Amine mit Aldehyden.

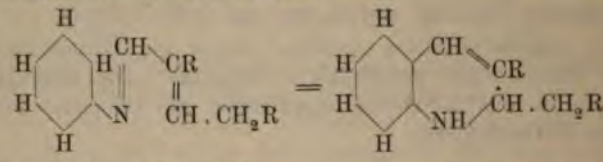
Die Operation wird jetzt meist in der Weise ausgeführt, dass ein Gemisch der Base mit roher Salzsäure und dem (ev. in Form seiner Polymerisationsproducte angewendeten) Aldehyd nach Beendigung der gewöhnlich spontan verlaufenden Anfangsreaction einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wird. Die Reaction vollzieht sich jedenfalls derart, dass unter dem condensirenden Einfluss der Salzsäure zwei Aldehydmolecüle sich

unter Wasseraustritt vereinigen und die gebildeten ungesättigten Aldehyde mit dem Amin in Reaction treten. Die Condensation der Aldehyde geht im Sinne der Gleichung: $RCH_2 . CHO + R . CH_2CHO = RCH_2 . CH:CR . CHO + H_2O$, die weitere Umsetzung mit den Basen gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + CHO . CR:CH . CH_2R = C_6H_5N:CH . CR:CH . CH_2R$$

vor sich.

Diese Zwischenproducte, welche als Schiff'sche Basen bezeichnet werden, lagern sich beim Erwärmen des Reactionsgemisches vermuthlich in folgender Weise in Dihydrochinolinderivate um:



Die sehr unbeständigen Dihydroproducte verlieren spontan Wasserstoff. Als Reactionsproducte werden normale, mit wenigen Ausnahmen in β- bezw. β- und γ-Stellung durch die Gruppe CH_3 bezw. CH_2R substituirte Chinolinderivate $C_6H_4\langle^{CH=CR}_{N=\dot{C} . CH_2R}$ erhalten, neben welchen zuweilen Tetrahydroproducte isolirt worden sind, deren Bildung dem bei der spontanen Oxydation der Dihydroverbindungen freiwerdenden Wasserstoff zuzuschreiben ist (Miller Ber. 24, 1720). Wenn die β- und γ- Stellung durch Alkyle ersetzt sind, so ist der Substituent der β-Stellung von dem der γ-Stellung durch einen Mehrgehalt von CH_2 unterschieden.

Dem angegebenen Schema nach führt die primäre Condensation von Acetaldehyd CH_3CHO zu Krotonaldehyd $CH_3 . CH:CH . CHO$, aus Propylaldehyd CH_3CH_2CHO entsteht Methyläthylacrolein $CH_3 . CH_2 . CH:C(CH_3) . CHO$, aus Butylaldehyd Aethylpropylacrolein $C_3H_7 . CH:C(C_2H_5) . CHO$. Die aus diesen Producten entstehenden Schiff'schen Basen und Chinolinverbindungen entsprechen den Formeln:

$$C_6H_5N:CH . CH:CH . CH_3 \text{ und } C_6H_4\langle^{CH:CH}_{N:C . CH_3}$$

$$C_6H_5N:CH . C(CH_3):CH . C_2H_5 \text{ und } C_6H_4\langle^{CH:C . CH_3}_{N:C . C_2H_5}$$

$$C_6H_5N:CH . C(C_2H_5):CH . C_3H_7 \text{ und } C_6H_4\langle^{CH:C . C_2H_5}_{N:\dot{C} . C_3H_7}.$$

An Stelle von Acetaldehyd kann die Operation mit Milchsäure oder Glykol ausgeführt werden; erstere spaltet sich im Lauf der Reaction in Acetaldehyd und Ameisensäure (Wallach, Wüsten Ber. 16, 2007; Döbner, Miller Ber. 16, 2466).

Die ungesättigten Aldehyde können natürlich auch direct verwendet werden. Beispielsweise entsteht aus Anilin und Acrolein Chinolin, aus Anilin und Zimmtaldehyd β-Phenylchinolin (Königs Ber. 13, 911; Döbner, Miller Ber. 16, 1665)

$$C_6H_5NH_2 + CHO . CH:CH . C_6H_5 = C_6H_4\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C} . C_6H_5} + H_2 + H_2O.$$

Complicirter wird der Reactionsverlauf der Döbner-Miller'schen (sog. Chinaldin-) Synthese, wenn statt eines Aldehyds gleiche Molecüle zweier verschiedener Aldehyde angewendet werden. Die primäre Condensation derselben ($R^1.CH_2CHO$ und $R^2.CH_2.CHO$) führt dann zu den ungesättigten Producten $R^1.CH_2.CH:CR^1.CHO$; $R^2CH_2.CH:CR^2.CHO$ und

$$R^1.CH_2.CH:CR^2.CHO,$$

von denen die ersteren aus gleichen, die letztere durch die Condensation je eines Molecüls der verschiedenen Aldehyde gebildet wird. Mit dem primären Amin condensiren sich diese Producte zu den Chinolinderivaten

$$C_6H_4\begin{cases}CH=C.R^1\\N=\dot{C}.CH_2R^1,\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH=C.R^2\\N=\dot{C}.CH_2R^2\end{cases} \text{ und } C_6H_4\begin{cases}CH=C.R^2\\N=\dot{C}.CH_2R^1\end{cases}.$$

Ein viertes, theoretisch mögliches Isomeres der Formel $C_6H_4\begin{cases}CH=C.R^1\\N=\dot{C}.CH_2R^2\end{cases}$ ist nicht erhalten worden. — Als Regel für diese Condensationen scheint zu gelten, dass die Methylengruppe des niederen Aldehydes mit der Aldehydgruppe des höheren in Reaction tritt; so dass in dem entstehenden Chinolinderivat die γ-Stellung von dem Rest des niederen, die β-Stellung von dem des höheren Aldehyds substituirt wird. Beispielsweise geht ein Gemisch von Anilin, Propionaldehyd $CH_3.CH_2.CHO$, Acetaldehyd $CH_3.CHO$ und HCl in Chinaldin $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\N=\dot{C}.CH_3\end{cases}$ (aus 2 Mol. Acetaldehyd), γ-Methyl-β-äthylchinolin $C_6H_4\begin{cases}CH=C.CH_3\\N=\dot{C}.C_2H_5\end{cases}$ (aus 2 Mol. Propionaldehyd) und β-γ-Dimethylchinolin $C_6H_4\begin{cases}CH=C.CH_3\\N=\dot{C}.CH_3\end{cases}$ über (Miller Ber. 20, 1908; Rohde Ber. 20, 1911; 22, 267).

Formaldehyd, welches für sich keine Chinolinbildung hervorbringt, führt in Verbindung mit einem höheren Aldehyd $R.CH_2.CHO$, sofern er überhaupt reagirt, zu 2 Condensationsproducten, von denen das eine in normaler Weise von dem höheren Aldehyd allein gebildet wird, das andere unter Bildung des ungesättigten Products $CH_2=CR.CHO$ zu entstehen scheint, das in der vorher besprochenen Weise zu dem Chinolinderivat $C_6H_4\begin{cases}CH=CR\\N=\dot{C}H\end{cases}$ führt. Aus Anilin, Propionaldehyd, Methylal und HCl entsteht so neben γ-Methyl-β-äthylchinolin die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}CH=C.CH_3\\N=\dot{C}H\end{cases}$, γ-Methylchinolin (Miller, Kinkelin Ber. 20, 1916). Chinolin selbst ist auf diese Weise (aus Anilin, Methylal und Acetaldehyd) nicht erhalten worden.

Nach einer von Beyer (J. pr. (2) 31, 47; 32, 125; 33, 393) angegebenen Modification der Döbner-Miller'schen Synthese vollzieht sich die Chinolinbildung auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Gemenge eines primären aromatischen Amins mit gleichen Molecülen eines Aldehyds und eines Ketons. Zur Ausführung der Operation sättigt man das Gemisch von Aldehyd und Keton mit HCl-Gas, überlässt die Flüssigkeit einige Zeit der

spontanen Reaction und erwärmt sie dann mit der Lösung des Amins in starker Salzsäure. Paraldehyd, Aceton und Anilin reagiren so unter Bildung von β-δ-Dimethylchinolin, Acetaldehyd, Acetophenon und Anilin bilden δ-Phenylchinaldin $C_6H_4\langle^{C(C_6H_5)=CH}_{N=\!=\!=C.CH_3}$.

Die primäre Condensation vollzieht sich zwischen der Aldehyd- und einer der dem Carbonyl des Ketons benachbarten Methylen- oder Methylgruppen. In den angeführten Beispielen entstehen die primären Producte $CH_3.CH:CH.CO.CH_3$ und $CH_3.CH:CH.CO.C_6H_5$, welche die Schiff'schen Basen $C_6H_5N:C(CH_3).CH:CH.CH_3$ und $C_6H_5N:C(C_6H_5).CH:CH.CH_3$ bilden. Die Umlagerung in die genannten Chinolinderivate geht in normaler Weise vor sich.

β-δ-Dimethylchinolin wird auch erhalten, wenn salzsaures Anilin mit Aceton und Aluminiumchlorid auf 180°, mit Mesityloxyd auf 130° oder wenn Acetanilid mit Aceton und etwas $ZnCl_2$ erhitzt wird (Engler, Riehm Ber. 18, 2245, 3296; Riehm Ann. 238, 1). Die Reaction verläuft in allen Fällen unter Einwirkung des ev. zunächst gebildeten Mesityloxyds, welches unter Abspaltung von Methan und Wasser in folgender Weise mit Anilin reagirt:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3.CO.CH:C(CH_3)_2 = H_2O + C_6H_5\langle^{C(CH_3)-CH}_{\ddot{N}\qquad\ddot{C}(CH_3)_2}$$

$$= C_6H_4\langle^{C(CH_3)=CH}_{N=\!=\!=C(CH_3)} + CH_4.$$

Den besprochenen Synthesen schliesst sich aufs engste die Reaction an, welche durch Condensation von β-Diketonen mit Anilin etc. zu Chinolinderivaten führt. Die aus diesen Diketonen, z. B. Benzoylaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ und Dibenzoylmethan $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ leicht entstehenden primären Producte, wie $C_6H_5N:C(C_6H_5).CH_2.CO.CH_3$ erleiden beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung Condensation und gehen direct in normale Chinolinderivate über. Aus Benzoylaceton erhält man so δ-Phenylchinaldin, aus Acetylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ β-δ-Dimethylchinolin, aus Methylacetylaceton $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$ β-γ-δ-Trimethylchinolin (Beyer Ber. 20, 1767; Combes Compt. rend. 106, 142).

Chinolincarbonsäuren, deren Carboxylgruppen die δ-Stellung des Pyridinkerns substituiren, werden nach einer von Döbner (Ber. 20, 277; Ann. 242, 265; 249, 98) angegebenen Variation der Chinaldinsynthese erhalten. Die Methode beruht auf der Einwirkung von Salzsäure auf ein äquimoleculares Gemenge von primären aromatischen Aminen mit einem beliebigen Aldehyd und Brenztraubensäure und führt zu Cinchoninsäuren (δ-Carbonsäuren), deren β-Stellung durch das Radical des Aldehyds substituirt ist. Die Reaction, welche später ausführlich besprochen werden soll, verläuft im Sinne der Gleichungen:

$$R.CHO + CH_3CO.COOH = R.CH:CH.CO.COOH + H_2O$$

$$C_6H_5NH_2 + R.CH:CH.CO.COOH = H_2O + C_6H_5N:C(COOH).CH:CHR$$

$$= C_6H_4\langle^{C(COOH)=CH}_{N=\!=\!=C.R} + H_2.$$

Die mannigfachen Variationen der Chinaldinsynthese sind vielfach auf

Substitutionsproducte des Anilins ausgedehnt worden und haben dann zu Homologen und Hydroxyl-, Carboxyl- etc. Derivaten der vorher erwähnten Reactionsproducte geführt, deren Substituenten natürlich Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzen.

4. Schliesslich sei noch an dieser Stelle die von Friedländer (Ber. 16, 1833) angegebene Synthese aus o-Amidobenzaldehyd und o-Amidoketonen erwähnt, welche sich bei der Einwirkung von Natronlauge mit Aldehyden, Ketonen und Acetessigester unter Wasseraustritt vereinigen.

Die Umsetzungen des o-Amidobenzaldehyds entsprechen den Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\N{=}CH\end{cases} + 2H_2O.$$

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CHO\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH{=}C.C_6H_5\\N{=}CH\end{cases} + 2H_2O.$$

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.R\\CO.CH_2R\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH{=}C.R\\N{=}C.R\end{cases} + 2H_2O.$$

Die Condensation zwischen o-Amidobenzaldehyd und aliphatischen Aldehyden und Ketonen verläuft bereits in der Kälte, wenn die wässerige Lösung der Componenten mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt wird. Höher moleculare Ketone wie Acetophenon reagiren beim Erwärmen der alkoholisch-alkalischen Lösung, Naphtylmethylketon erst beim Kochen der Lösung.

Acetessigester und Malonsäureester condensiren sich leicht und glatt mit o-Amidobenzaldehyd unter Bildung von β-Methyl- und β-Oxychinolin-γ-carbonsäureester:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5\\CO.CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH{=}C.COOC_2H_5\\N{=}C.CH_3\end{cases} + 2H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH{=}C.COOC_2H_5\\N{=}C.OH\end{cases} + C_2H_5.OH + H_2O.$$

Acetylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ und Acetonylaceton liefern ebenfalls bereits in der Kälte Condensationsproducte; ersteres bildet γ-Acetylchinaldin, letzteres γ-γ-Dichinaldin:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\CO.CH_3\quad CH_3.CO\end{matrix} + \begin{matrix}CHO\\NH_2\end{matrix}\!\!>\!C_6H_4$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CH{=}C\text{———}C{=}CH\\N{=}C.CH_3\quad CH_3.C{=}N\end{cases}\!\!>\!C_6H_4 + 4H_2O.$$

In gleicher Weise condensirt sich o-Amidoacetophenon mit Ketonen, während die Reaction mit Aldehyden schwerer einzutreten scheint (O. Fischer Ber. 19, 1037). Die Umsetzung geht in den niederen Gliedern wieder bereits bei der Einwirkung von Natronlauge auf die kalten wässerigen Lösungen, bei Anwendung von aromatischen Ketonen erst beim Erhitzen der alkoholisch-alkalischen Lösungen vor sich.

Die Reaction entspricht der allgemeinen Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.CH_3\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2R\\CO.CH_2R\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}C(CH_2){=}CR\\N\text{———}C.CH_2R\end{cases}$$

Mit Aceton entsteht z. B. β-δ-Dimethyl-, mit Acetophenon δ-Methyl-[illegible]-phenylchinolin.

o-Amidobenzophenon $C_6H_4<^{CO\,.\,C_6H_5}_{NH_2}$ ist weniger reactionsfähig. Es condensirt sich mit Aceton erst beim 5—6 stündigen Kochen der alkoholisch-alkalischen Lösung der Componenten

$$\left(\text{zu } \delta\text{-Phenylchinaldin } C_6H_4<^{C(C_6H_5)=CH}_{N\text{———}\dot{C}\,.\,CH_3}\right);$$

mit Acetaldehyd tritt eine analoge Condensation in alkalischer Lösung nicht ein, in saurer verläuft die Umsetzung im Sinne der Döbner-Miller'schen Chinaldinsynthese und führt zu o-Benzoylchinaldin.

Chinolinbasen.

Zu dieser Gruppe gehören ausser der Stammform, dem Chinolin, alle diejenigen Derivate, welche durch Ersetzen der Wasserstoffatome desselben durch Kohlenwasserstoffreste entstehen; z. B. die Toluchinoline der Formel $CH_3\,.\,C_6H_3<^{CH=CH}_{N=\dot{C}H}$, die isomeren Methylderivate des Pyridinkerns, Chinaldin $C_6H_4<^{CH=CH}_{N=\dot{C}\,.\,CH_3}$, γ-Methylchinolin $C_6H_4<^{CH=C\,.\,CH_3}_{N=\dot{C}H}$ und Lepidin $C_6H_4<^{C(CH_3)=CH}_{N\text{———}\dot{C}H}$, die Phenylchinoline $C_6H_5\,.\,C_9H_6N$ und andere.

Die wichtigsten Darstellungsweisen dieser Reihe von Verbindungen beruhen auf der Anwendung der vorher besprochenen allgemeinen Methoden.

1. Die Skraup'sche Synthese führt, wie schon vorher erwähnt, ausschliesslich zu Producten mit freiem Pyridinkern. Chinolin ist in den verschiedenen Variationen der Synthese aus Anilin, Nitrobenzol, Azo- und Amidoazobenzol erhalten worden. Die drei homologen Toluidine liefern o-, m- und p-Toluchinolin; neben der m-Verbindung entsteht in geringer Menge a-Toluchinolin. Letzteres erhält man aus o-Chlor-m-toluidin, welches nach Skraup mit Glycerin etc. behandelt, in o-Chlor-a-toluchinolin übergeht, dessen Chloratom sich beim Erhitzen mit einer gesättigten Auflösung von HJ in Eisessig durch Wasserstoff ersetzen lässt. — Dimethylchinoline entstehen aus den isomeren Xylidinen, o-p-a-Trimethylchinolin aus β-Amidopseudocumol, o- und p-Phenylchinolin aus o- und p-Amidodiphenyl $C_6H_5\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2$.

Dichinyläthan $C_9H_6N\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C_9H_6N$ bildet sich aus p-Diamidodibenzyl $NH_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2$, eine analoge Aethylenverbindung $C_9H_6N\,.\,CH:CH\,.\,C_9H_6N$ aus Amidobenzylidenchinaldin

$$C_9H_6N\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2.$$

Der letzteren Synthese entspricht die Bildung von Chinolinderivaten, welche in Constitution und Verhalten Analoga der Leukoverbindungen von Triphenylmethanfarbstoffen bilden. Beispielsweise wird Paraleukanilin $CH(C_6H_4\,.\,NH_2)_3$ oder die entsprechende Farbbase beim Erhitzen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol in Trichinylmethan $CH(C_9H_6N)_3$ verwandelt, welches mit Chromsäure und Eisessig in das Carbinol $C(OH)(C_9H_6N)_3$ übergeht.

In ähnlicher Weise entsteht Dichinylketon $CO(C_9H_6N)_2$ aus p-Diamidobenzophenon $CO(C_6H_4 . NH_2)_2$ (Nölting, Schwartz Ber. 24, 1606, 1609). Gemischte Verbindungen, in welchen das Methankohlenstoffatom theils aromatische, theils Chinolinreste bindet, sind aus partiell amidirten Triphenylmethanderivaten und aus solchen Abkömmlingen des Paraleukanilins erhalten worden, in welchen einige Amidogruppen durch substituirende Alkyle der Einwirkung der Skraup'schen Synthese entzogen sind. So entsteht aus Monoamidotriphenylmethan $NH_2 . C_6H_4 . CH(C_6H_5)_2$ Chinolyldiphenylmethan $C_9H_6N . CH(C_6H_5)_2$, aus Tetramethyltriamidotriphenylmethan

$$NH_2 . C_6H_4 . CH(C_6H_4 . N(CH_3)_2)_2$$

Tetramethyldiamidodiphenylchinylmethan $C_9H_6N . CH(C_6H_4 . N(CH_3)_2)_2$ (O. Fischer, Fränkel Ber. 19, 749; Nölting, Schwartz Ber. 24, 3141).

2. Nach der Döbner-Millerschen Synthese ist Chinaldin beim Erwärmen von Anilin mit Glykol, Paraldehyd, Crotonaldehyd oder Milchsäure und Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol, neben Aethylanilin und Tetrahydrochinaldin aus Anilin, Aldol und Salzsäure und neben Aethylindol und anderen Verbindungen beim Erhitzen von Anilin mit Milchsäure und $ZnCl_2$ erhalten worden.

Die Anwendung von Oxydationsmitteln wurde später als überflüssig aufgegeben; zur Darstellung von Chinaldin erwärmt man gegenwärtig ein Gemenge von Anilin, Paraldehyd und Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade (als Nebenproduct entsteht ein Trimethylchinolin $(CH_3)_3C_9H_4N$ und ein Tetramethylchinolin $(CH_3)_4C_9H_3N$) (Döbner, Miller Ber. 18, 3352; Einhorn Ber. 18, 3144).

Die Toluidine gehen in gleicher Weise in Toluchinaldine, die Xylidine in Dimethylchinaldine der Form $(CH_3)_2 . C_6H_2 \begin{cases} CH{=}CH \\ N{=}\dot{C} . CH_3 \end{cases}$ über. Die höheren Aldehyde, vom Propionaldehyd an, geben mit Anilin, wie es vorher ausgeführt wurde, β-γ-substituirte Chinoline, wie $C_6H_4 \begin{cases} CH{=}C . CH_3 \\ N{=}\dot{C} . C_2H_5 \end{cases}$ (aus Propionaldehyd), $C_6H_4 \begin{cases} CH{=}C . C_2H_5 \\ N{=}\dot{C} . C_3H_7 \end{cases}$ (aus Butyraldehyd), $C_6H_4 \begin{cases} CH{=}C . C_3H_7 \\ N{=}\dot{C} . C_4H_9 \end{cases}$ (aus Isovaleraldehyd) etc. Zimmtaldehyd $C_6H_5 . CH : CH . CHO$ bildet mit Anilin β-Phenylchinolin $C_6H_4 \begin{cases} CH{=}CH \\ N{=}\dot{C} . C_6H_5 \end{cases}$, α-Methylzimmtaldehyd

$$C_6H_5 . CH : C(CH_3) . CHO$$

β-Phenyl-γ-methylchinolin (Miller, Kinkelin Ber. 19, 527), Tiglinaldehyd $CH_3 . CH : C(CH_3) . CHO$ β-γ-Dimethylchinolin (Rohde Ber. 20, 1912).

Ein Gemenge von Anilin, Propionaldehyd, Methylal und HCl bildet γ-Methylchinolin; Propionaldehyd, Acetaldehyd, Anilin und HCl das auch aus Tiglinaldelyd entstehende β-γ-Dimethylchinolin (Miller, Kinkelin Ber. 20, 1916; Rohde Ber. 20, 1912). Dieselbe Verbindung entsteht aus Anilin und Aceton, ein im Benzolkern dimethylirtes Homologes desselben aus Xylidin und Aceton. Anilin, Aceton, Methylal und Salzsäure bilden Lepidin, Anilin Paraldehyd, Aceton und Salzsäure β-δ-Dimethylchinolin $C_6H_4 \begin{cases} C(CH_3){=}CH \\ N{=}\dot{C} . CH_3 \end{cases}$.

(Ueber die Umsetzung von Anilin mit Diketonen s. vorher.)

3. Die Friedländer'sche Synthese führt bei der Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf o-Amidobenzaldehyd, o-Amidoacetophenon und o-Amidobenzophenon zu Chinolin und Homologen desselben. Die wichtigsten Beispiele und die Reactionsbedingungen sind bereits vorher erwähnt.

Ein völliges Analogon dieser Reactionen ist die Umsetzung zwischen je einem Molecül o- und p-Amidoacetophenon oder zwischen zwei Molecülen o-Amidoacetophenon (im letzteren Fall unter molecularer Umlagerung), welche sich allerdings nicht durch Vermittelung von Natronlauge, sondern erst beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 90° vollzieht. Als Reactionsproduct entsteht Flavanilin $C_6H_4\langle^{C(CH_3)=CH}_{N=\!=\!=\dot{C}(^1)C_6H_4.NH_2(^4)}$, dessen Salze gelbe Farbstoffe bilden. Die Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Acetanilid mit Zinkchlorid auf 250—270° (O. Fischer, Rudolph Ber. 15, 1500; Besthorn, O. Fischer Ber. 16, 73).

4. Reactionen, welche unter intramolecularer Wasserabspaltung zu Chinolinbasen führen, sind nur in geringer Anzahl bekannt. Sie beruhen auf der Reduction geigneter Orthonitroderivate gemischt aromatischer Aldehyde oder Ketone. Die Condensation der entstehenden Amidoverbindungen verläuft spontan. Synthesen, welche theoretisch zu Dihydrochinolinen führen sollten, vollziehen sich unter gleichzeitiger Wasserstoffabspaltung und unter Bildung normaler Chinolinbasen.

Aus o-Nitrozimmtaldehyd $C_6H_4\langle^{CH:CH.CHO}_{NO_2}$ wird so bei der Behandlung mit Zinnchlorür und HCl Chinolin (Baeyer, Drewsen, Ber. 16, 2207), aus Methyl-o-nitrocinnamylketon $C_6H_4\langle^{CH:CH.CO.CH_3}_{NO_2}$ und o-Nitrocinnamylacetessigester $C_6H_4\langle^{CH:CH.CO.CH(COCH_3).CO_2C_2H_5}_{NO_2}$ Chinaldin (E. Fischer, Kuzel Ber. 16, 165; Drewsen Ber. 16, 1954), aus o-nitrobenzylirtem Desoxybenzoïn (mit Eisen und Eisessig) β-γ-Diphenylchinolin erhalten (Buddeberg Ber. 23, 2075); die Bildung des letzteren entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4\langle^{CH_2.CHC_6H_5}_{NO_2\quad CO\,C_6H_5} + 3H_2 = C_6H_4\langle^{CH=CC_6H_5}_{N=\!=\dot{C}C_6H_5} + 3H_2O + H_2.$$

Auf einer ähnlichen Condensation beruht die Bildung von Chinaldin beim Erhitzen von Methylacetanilid $C_6H_5N(COCH_3).CH_2CH_3$ mit $ZnCl_2$ auf 250—260° (Pictet, Bunzl Ber. 22, 1847). Die Reaction verläuft unter intramolecularer Umlagerung des Ausgangsmaterials wahrscheinlich in der Weise, dass als primäre Umsetzungsproducte o- und p-Aethylacetanilid $C_6H_4\langle^{CH_2.CH_3}_{NH.COCH_3}$ (die p-Verbindung in geringerer Menge) gebildet werden.

Die Orthobase erleidet unter dem wasserentziehenden Einfluss des Zinkchlorids und unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasserstoff eine intramoleculare Condensation zu Chinaldin im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4\langle^{CH_2.CH_3}_{NH.CO.CH_3} = C_6H_4\langle^{CH=CH}_{N=\!=\dot{C}.CH_3} + H_2O + H_2.$$

Der skizzirte Verlauf der Synthese wird durch die directe synthetische Darstellung von Chinaldin aus isolirtem Acetyl-o-amidoäthylbenzol

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C_2H_5 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix}$$

noch wahrscheinlicher gemacht. Die Umsetzung vollzieht sich ebenfalls beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, findet jedoch schon bei 170° statt (ibid.).

Eine gewisse Aehnlichkeit mit dieser Chinaldinsynthese zeigen die Bildungsweisen des Chinolins aus Acroleïnanilin $C_6H_5NH.CH(OH).CH:CH_2$ und Allylanilin $C_6H_5NH.CH_2.CH:CH_2$ (Königs Ber. 12, 453, 13, 911). Beide verlaufen unter intramolecularer Condensation und Wasserstoffabspaltung, welche beim Acroleïnanilin durch trockene Destillation, beim Allylanilin durch Ueberleiten der Dämpfe über glühendes Bleioxyd herbeigeführt wird. Die Umwandlung des Allylanilins entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} H \\ NH.CH_2.CH:CH_2 \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} CH:CH \\ N:CH \end{matrix} + 2H_2$$

und bietet eine vollkommene Analogie zu der Synthese des Indols aus Aethylanilin.

5. Eine ganze Reihe von Chinolinbasen entstehen aus den im Pyridinkern carboxylirten Chinolincarbonsäuren. Die Umsetzung vollzieht sich unter Kohlensäureabspaltung bei der trockenen Destillation der Säuren für sich oder mit Aetz- oder Natronkalk. Chinolin entsteht nach dieser Methode aus Cinchoninsäure, Chinaldin aus Aniluvitoninsäure, δ-Phenylchinolin aus δ-Phenylchinaldinsäure etc., z. B.:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CO_2H) = CH \\ N \quad\quad C.CH_3 \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} CH:CH \\ N:CH \end{matrix} + CO_2$$

Die Reaction dient häufig dazu, von den leichter zugänglichen dialkylirten Homologen des Chinolins zu γ- und δ-monoalkylirten Chinolinbasen zu gelangen, indem [illegible] säuren besprochenen Oxy[illegible] carbonsäuren umgewandelt [illegible] zur Bildung der [illegible]

6. Einige in [illegible] können durch [illegible] Wasserstoff in [illegible] Lepidin, β-Oxy-[illegible] p-δ-Dimethylcarbo[illegible] vollzieht sich [illegible] Ann. 236, [illegible]

In ähnlicher Weise [illegible]

und Dioxyphenylchinolin [illegible]

in β-Phenylchinolin [illegible]

Georgievics M. [illegible]

über O. Fischer [illegible]

In [illegible]

basen, wenn [illegible]

Eisessig im Druckrohr auf 220—240° erhitzt werden; beispielsweise bilden β-Chlor-γ-äthylchinolin und β-Chlor-m-cumochinolin die Basen γ-Aethyl- bezw. Cumochinolin (Baeyer, Jackson Ber. 13, 121; Widman Ber. 19, 267).

7. Wird Chinolinjodäthylat einige Stunden auf 280—290° erhitzt, so bilden sich unter molecularer Umlagerung die jodwasserstoffsauren Salze von β- und δ-Aethylchinolin neben geringen Mengen von β-δ-Diäthylchinolin (Reher Ber. 19, 2996). Die Bildung der ersteren entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=\\ N(C_2H_5J)=\end{cases}\begin{matrix}CH\\ CH\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH=\\ N=\end{cases}\begin{matrix}CH\\ C.C_2H_5.HJ\end{matrix}$$ oder $$C_6H_4\begin{cases}C(C_2H_5)=\\ N=\end{cases}\begin{matrix}CH\\ CH.HJ.\end{matrix}$$

8. Wenn in ein auf 160—180° erhitztes Gemisch von salzsaurem Chinolin, Anilin und platinirtem Asbest ein Sauerstoffstrom geleitet wird, so tritt der Anilinrest unter Eliminirung des in p-Stellung zur Amidogruppe stehenden Wasserstoffatoms in die β-Stellung des Chinolinkerns ein. Als Reactionsproduct entsteht β-(p)-Amidophenylchinolin $C_6H_4\begin{cases}CH=\\ N=\end{cases}\begin{matrix}CH\\ C.C_6H_4NH_2\end{matrix}$ (Weidel M. 8, 123). In gleicher Weise reagirt o- und m-Toluidin, nicht aber die p-Verbindung unter Bildung der isomeren o- bezw. m-Biderivate der Formel $C_6H_4\begin{cases}CH=\\ N=\end{cases}\begin{matrix}CH\\ C.C_6H_3(CH_3).NH_2.\end{matrix}$

p-Oxychinolin verbindet sich unter gleichen Verhältnissen mit Anilin, theils in demselben Sinne unter Bildung von β-(p)-Amidophenyl-p-oxychinolin, theils wird die Hydroxylgruppe desselben durch den Anilinrest ersetzt und p-(p)-Amidophenylchinolin $NH_2 . C_6H_4 . C_6H_3 . C_3H_3N$ gebildet (Weidel, Georgievics M. 9, 139).

β-(p)-Amidophenylchinolin wird auch durch directes Erhitzen von salzsaurem Chinolin mit Anilin auf 180—200° erhalten, wobei der Sauerstoff der Luft die Umsetzung vermittelt (Jellineck M. 7, 351; Claus Ber. 14, 1940).

9. Von sonstigen künstlichen Bildungsweisen der Chinolinbasen ist noch die Entstehung von Chinaldin beim Erhitzen von Acetonylchinolin $C_6H_4\begin{cases}CH=\\ N=\end{cases}\begin{matrix}CH\\ C.CH_2.CO.CH_3\end{matrix}$ mit concentrirter HCl im Rohr auf 160—170° (E. Fischer, Kuzel Ber. 16, 165) und die Darstellung eines Methylchinolins (?) beim Erhitzen von Methylketol mit Salzsäure auf 220—230° zu erwähnen (Magnanini Ber. 20, 2609).

10. Aus natürlich vorkommenden Alkaloïden sind erhalten: Chinolin bei der Destillation von Cinchonin mit Kali und Kupferoxyd (Wyschnegradsky Ber. 13, 2318), in Gemeinschaft mit seinen Homologen aus Chinin, Cinchonin und Strychnin (mit Kali) (Gerhardt Ann. 44, 279); aus den Destillationsproducten des Cinchonins (mit Kali) ist neben Chinolin vorzugsweise Lepidin isolirt worden (Williams J. 1855, 550; Hoogewerff, Dorp R. 2, 1); dieselbe Base entsteht auch aus Cinchen beim Erhitzen mit Essigsäure und Wasser auf 200° (Königs Ber. 23, 2677). Bei der trockenen Destillation von Cinchonin entstehen eine ganze Reihe von Homologen des Chinolins; die nicht näher untersuchten Basengemische sind unter den Namen Dispolin, Tetrahirolin, Pentahirolin etc. beschrieben (Williams Z. 1867, 428).

11. Der Steinkohlentheer enthält Chinolin und eine Anzahl von Ho-

mologen desselben, unter denen Chinaldin, Lepidin und eine als Dispolin bezeichnete Base $C_{11}H_{11}N$ vorwiegen. Aehnliche Producte finden sich im Knochenöl.

Das Chinolin und die meisten seiner alkylirten Homologen sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, unzersetzt siedende Körper. Krystallisirte Derivate finden sich unter den monoalkylirten Basen, mit Ausnahme des Tridecylchinolins nicht, unter den Polyderivaten vorzugsweise bei den durch Methyl- und Aethylresten substituirten Körpern. Die Verbindungen, welche höhere Alkyle enthalten, sind, wie es scheint, fast sämmtlich flüssig. Die Schmelzpunkte der krystallisirten Alkylhomologen liegen zwischen 40 und 70°, die Siedepunkte zwischen 235 und 320°.

Die phenylirten Chinoline sind mit wenigen Ausnahmen (o- und γ-Phenylchinolin) feste, krystallinische, unzersetzt siedende Körper.

Die Chinolinbasen sind in Wasser wenig, in organischen Lösungsmitteln meist leicht löslich. Sie verflüchtigen sich mit Wasserdampf. Ihrem chemischen Charakter nach sind sie starke einsäurige Basen, welche mit einem Molecül der Säuren gut charakterisirte, krystallinische Salze bilden, die sich mit den Salzen der Schwermetalle zu Doppelsalzen vereinigen. Als tertiäre Basen addiren die Chinoline Halogenalkyle unter Bildung von Ammoniumverbindungen (s. Halogenalkylate). Aehnliche additionelle Verbindungen bildet das Chinolin auch mit Chloressigester, Chloral, Resorcin, Hydrochinon, Alloxan und einigen anderen Körpern.

Die substituirenden Alkyle des Benzolkerns und, wie es scheint, auch die der γ-Stellung des Pyridinkerns sind in ihrer mangelnden Reactionsfähigkeit völlige Analoga der die homologen Benzolkohlenwasserstoffe substituirenden Reste. Dagegen zeigen die im Chinaldin und Lepidin die β- bezw. δ-Stellung einnehmenden Methylgruppen die charakteristische Fähigkeit, mit Aldehyden und Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt Condensationsproducte zu bilden.

Beispielsweise entsteht aus Chinaldin und Paraldehyd die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\N=C\,.\,CH:CHCH_3\end{cases}$, mit Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyd das analog zusammengesetzte Benzyliden- bezw. Nitrobenzylidenchinaldin. Lepidin condensirt sich in gleicher Weise mit Benzaldehyd und dessen Substitutionsproducten zu Benzyliden- bezw. substituirtem Benzylidenlepidin.

Chloral wirkt ähnlich auf Chinaldin ein, bildet jedoch zunächst ein aldolartiges Zwischenproduct $C_9H_6N\,.\,CH_2\,.\,CH(OH)\,.\,CCl_3$, welches bei der Einwirkung von PCl_5 in die ungesättigte Verbindung $C_9H_6N\,.\,CH:CH\,.\,CCl_3$, beim Kochen mit Pottaschelösung in Chinolinacrylsäure $C_9H_6N\,.\,CH:CH\,.\,CO_2H$ übergeht.

Die nitrirten Benzylidenverbindungen z. B. $C_9H_6N\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_4NO_2$ können durch Reductionsmittel in Amidoderivate verwandelt werden, aus denen sich in Skraup'scher Synthese dichinoylartige Verbindungen, wie $C_9H_6N\,.\,CH:CH\,.\,C_9H_6N$ bilden, aus denen bei erneuter Einwirkung reducirender Agentien gesättigte Producte, z. B. $C_9H_6N\,.\,CH_2\,.\,CH_2C_9H_6N$ entstehen.

Die Condensationen mit Phtalsäureanhydrid vollziehen sich beim Erhitzen der Componenten mit Zinkchlorid auf 200° unter Austritt von zwei Molecülen Wasser; die Producte entsprechen der Formel $C_9H_6N.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. Die als Chinolingelb bezeichnete Chinaldinverbindung kommt als gelber Farbstoff in den Handel.

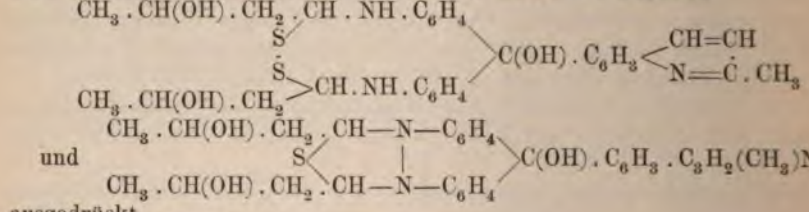
Ein Gemenge von Chinolin und Chinaldin bildet bei der Einwirkung von Benzotrichlorid den Farbstoff Chinolinroth; ein gleichfalls rother Farbstoff (Isochinolinroth) wird aus Chinaldin, Isochinolin und Benzotrichlorid gebildet. Ein blauer Farbstoff Cyanin entsteht beim Behandeln eines Gemenges der Jodäthylate oder Jodamylate von Chinolin und Chinaldin oder von Chinolin und Lepidin mit Kali oder Silberoxyd.

Trichinylcarbinol $C(OH)(C_9H_6N)_3$, das Analogon des Pararosanilins bildet mit Mineralsäuren keine färbenden Salze. Dagegen verwandeln sich Tetramethyldiamidodiphenylchinylmethan $C_9H_6N.CH(C_6H_4.N(CH_3)_2)_2$ und Tetramethyldiamidodiphenylmethoxy-toluchinylmethan

$$(CH_3O)(CH_3).C_9H_4N.CH(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$$

bei der Oxydation mit Chloranil oder Bleisuperoxyd in grüne Farbstoffe (Nölting, Schwartz Ber. 24, 1606; Nölting Ber. 24, 3142).

Eine ähnliche Constitution besitzen auch die unter den Namen Lucius' Grün und Usèbe'sches Grün in den Handel kommenden, aus Pararosanilin oder Fuchsin, Paraldehyd und H_2SO_4 und Behandeln des Products mit Schwefelwasserstoff in dem einen, mit unterschwefligsaurem Natron in dem andern Falle erhaltenen Farbstoffe. Die Zusammensetzung derselben wird nach Miller und Plöchl (Ber. 24, 1700 ff.) durch die Formeln

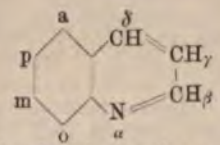


und

ausgedrückt.

Von den gebräuchlichen Oxydationsmitteln beschränkt Chromsäuremischung (besser CrO_3 und H_2SO_4) seine oxydirende Wirkung im Allgemeinen auf die substituirenden Alkyle, welche nach den später besprochenen Regeln zu Carboxylen verbrannt werden. Permanganatlösung oxydirt beim Chinolin und den meisten seiner Homologen den Benzolkern; als Producte entstehen Pyridincarbonsäuren. Chinolin z. B. geht durch alkalische Permanganatlösung in Chinolinsäure $\begin{matrix}CH=CH-C.CO_2H\\CH=N-C.CO_2H\end{matrix}$, Lepidin zunächst in Methylchinolinsäure $\begin{matrix}CH=C(CH_3)-C.CO_2H\\CH=N-\!\!-\!\!-C.CO_2H\end{matrix}$, dann in Pyridintricarbonsäure $\begin{matrix}CH=C(CO_2H)-C.CO_2H\\CH=N-\!\!-\!\!-C.CO_2H\end{matrix}$ über.

Dagegen vollzieht sich bei den in β-Stellung alkylirten Homologen des Chinolins die Oxydation durch MnO_4K unter Aufspaltung des Pyridinkerns und Bildung von substituirten Anthranilsäuren. Beispielsweise wird Chinaldin in Acetanthranilsäure $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{NHCOCH_3}$, β-Phenylchinolin in Benzoylanthranilsäure $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{NHCOC_6H_5}$ verwandelt.



Chinolin C_9H_7N. Findet sich im Steinkohlentheer und im Stuppfett. Entsteht bei der Destillation von Allylanilin über glühendes Bleioxyd (Königs Ber. 12, 453), beim Schmelzen von Methylacetanilid mit Chlorzink (Pictet, Fert Ber. 23, 1903), beim Erhitzen von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure auf 180 bis 190°; durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol oder m-Nitrobenzoësäure oder bei der trocknen Destillation von Acroleïnanilin (Skraup M. 1, 317; Schlosser, Skraup M. 2, 535; Königs Ber. 13, 911); beim Glühen von Cinchonin oder (neben homologen Basen) von Chinin und Strychnin mit Kali (Gerhardt Ann. 42. 310; 44, 279); beim Glühen von Aniluvitoninsäure (Böttinger Ber. 13, 2165) oder von Cinchoninsäure (Königs Ber. 12, 98) mit Kalk oder Natronkalk; aus o-Amidobenzaldehyd, Acetaldehyd und Natronlauge (Friedländer, Göhring Ber. 16, 1833). Oel. Erstarrt bei sehr niederer Temperatur. Sdp. 237,1° bei 746,8 mm (Skraup); 240,4—241,3° (corr.) bei 750,1 mm (Kretschny M. 2, 80). Sehr hygroskopisch. Bildet mit $1^1/_2$ Mol. H_2O ein Hydrat. Mit 2 und 4 Atomen Brom entstehen Perbromide, mit 2 Atomen Jod ein Perjodid. Die Mineralsalze vereinigen sich mit 2 Atomen Brom zu Perbromiden (Claus, Collischonn Ber. 19, 2766); das HJ-Salz liefert ein analoges Perjodid (Defert M. 4, 509). — Vereinigt sich mit Nitrosodimethylanilinhydrocyanid zu der Verbindung $2(CH_3)_2N.C_6H_4NO + CNH + C_9H_7N$. Goldstaubähnliche Blättchen (Lippmann, Fleissner M. 6, 543). — Mit Alloxan und schwefliger Säure entsteht die Vbdg. $C_9H_7N + H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4$ (Nadeln oder Prismen. Pellizari Ann. 248, 150).

Chinolinchloral $C_9H_7N + C_2Cl_3OH + H_2O$. Bei der Einwirkung von Chloral auf eine ätherische Chinolinlösung (Rhoussopoulos Ber. 16, 881). Dicke Stäbchen oder Täfelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 66°. Wird durch Alkohol zersetzt. Unlöslich in Wasser.

Chinolinresorcin $2C_9H_7N + C_6H_6O_2$. Beim Zusammenschmelzen der Componenten bei 100° oder bei der Vereinigung der verdünnt salzsauren Lösungen derselben (Hock Ber. 16, 886). Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 102°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

Chinolinhydrochinon $2C_9H_7N + C_6H_6O_2$. Entsteht in gleicher Weise, wie die ganz ähnliche Resorcinverbindung.

Chinaldin, β-Methylchinolin $C_6H_4{<}^{CH=CH}_{N=C.CH_3}$. Findet sich im Steinkohlentheer. Entsteht beim Kochen von Anilin mit Glykol, Nitrobenzol und Schwefelsäure oder beim Eintragen von Paraldehyd in ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Döbner, Miller Ber. 14, 2814); beim Erwärmen von Anilin mit Aldol und Salzsäure (Döbner, Miller Ber. 16, 2465); beim Erhitzen von Aethylacetanilid oder Acetyl-o-amidoäthylbenzol mit Zinkchlorid (Pictet, Bunzl Ber. 22, 1847); beim Erhitzen von Anilin mit Crotonaldehyd, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Skraup Ber. 15, 897); beim Erhitzen von Anilin mit Milchsäure, Nitro-

benzol und H_2SO_4 oder von Anilin mit Milchsäure und $ZnCl_2$ (Wallach, Wüsten Ber. 16, 2007; vgl. Ber. 20, 3417); bei der Reduction von Methyl-o-nitrocinnamylketon oder von o-Nitrocinnamylacetessigester mit $SnCl_2$ (Fischer, Kuzel Ber. 16, 165; Drewsen Ber. 16, 1954); beim Behandeln von o-Amidobenzaldehyd mit Aceton und NaOH (Friedländer, Göhring Ber. 16, 1835); beim Glühen von Aniluvitoninsäure mit Kali (Böttinger Ber. 16, 2359; C. Beyer J. pr. (2) 33, 413; Küsel Ber. 13, 2249); beim Erhitzen von Acetonylchinolin mit Salzsäure auf 170° (E. Fischer, Kuzel Ber. 16, 165). Oel. Sdp. 244—245° bei 750 mm (Hoogewerff, Dorp R. 3, 344), 246—247° (W. W.). Bildet mit Formamid die Verbindung $C_{10}H_9N + CHONH_2$. Nadeln. Schmp. 76°. (Cleve Ber. 20, 76). Wird durch Wasser zersetzt.

Verbindung mit Chloral $C_9H_6N.CH_2.CH(OH).CCl_3$. Beim 8—10stündigen Erwärmen eines Gemenges von Chinaldin mit Chloral (Miller, Spady Ber. 18, 3402; 19, 131; Einhorn Ber. 18, 3465; 19, 904). Feine Nadeln. Schmp. 144 bis 145° (M. Sp.), 148° (E.). Löslich in Alkohol.

ω-Trichlorpropenylchinolin $C_9H_6N.CH:CH.CCl_3$. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf die $CHCl_3$-Lösung der Chloralverbindung (Einhorn, Lehnkering Ann. 248, 165). Prismatische Blättchen. Schmp. 145°. Löslich in Essigäther.

β-Vinylchinolin $C_9H_6N.CH=CH_2$. Beim Behandeln von HBr-Chinolinbrompionsäure mit e. siedenden Lösung von K_2CO_3 (Einhorn, Lehnkering Ann. 246, 172). Flüssig. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 186—187°.

β-Allylchinolin $C_9H_6N.CH=CH.CH_3$. Beim Erhitzen von Chinaldin mit Paraldehyd auf 210° (Eisele Ber. 20, 2043). Oel. Sdp. 249—253°.

Furfurylchinaldin $C_9H_6N.CH=CH.C_4H_3O$. Beim Erwärmen von Chinaldin mit Furfurol und etwas $ZnCl_2$ (Srpek Ber. 20, 2044). Nadeln oder Tafeln. Löslich in Ligroïn.

Benzylchinaldin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N=C.CH_2.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Kochen von Benzylidenchinaldin mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und Phosphor (Heymann, Königs Ber. 21, 1426). Krystalle. Schmp. ca 30°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

p-Nitro-oxybenzylchinaldin $C_9H_6N.CH_2.CH(OH).(^1)C_6H_4.NO_2(^4)$. Beim Erhitzen von Chinaldin mit p-Nitrobenzaldehyd (Bulach Ber. 20, 2046). Seideglänzende Nadeln. Schmp. 160°. Löslich in Alkohol.

Benzylidenchinaldin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N=C.CH=CHC_6H_5\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Chinaldin mit Benzaldehyd und etwas $ZnCl_2$ auf 120° (Wallach, Wüsten Ber. 16, 2008, Jacobsen, Reimer Ber. 16, 2606) und bei der Destillation von β-Cinnamenylcinchoninsäure (Döbner, Peters Ber. 22, 3008). Krystalle. Schmp. 100°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, CS_2 und $CHCl_3$. Addirt 2 Atome Brom; das entstehende Bromid $C_{17}H_{13}Br_2N$ bildet irisirende, bei 173—174° schmelzende Blättchen (W. W.).

m-Nitrobenzylidenchinaldin $C_9H_6N.CH:CH.(^1)C_6H_4.(^3)NO_2$. Aus m-Nitrobenzaldehyd und Chinaldin (Wallach, Wüsten Ber. 16, 2009). Nadeln. Schmp. 154 bis 155°; aus m-Nitrobenzaldehyd, Chinaldin und Chlorzink bei 100° und Erhitzen des Reactionsproducts mit Essigsäureanhydrid (Wartanian Ber. 23, 3646). Gelbe Warzen. Schmp. 138—139°.

m-Amidobenzylidenchinaldin $C_9H_6NCH:CH.C_6H_4NH_2$. Aus der Nitroverbindung (Schmp. 138°) durch $SnCl_2$ und HCl (Wartanian Ber. 23, 3648). Gelblichweisse Nadeln oder orangerothe Blättchen. Schmp. 158—159°. Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroïn, schwer in Alkohol, leicht in Benzol.

p-Nitrobenzylidenchinaldin $C_9H_6N.CH:CH.(^1)C_6H_4(^4)NO_2$. Beim Erhitzen von p-Nitro-oxybenzylchinaldin mit Essigsäureanhydrid (Bulach Ber. 20, 2047). Nadeln. Schmp. 164—165°. Löslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und heissem Alkohol.

Bromid $C_9H_6N.CHBr.CHBr.(^1)C_6H_4(^4)NO_2$. Aus p-Nitrobenzylidenchinaldin und Brom (Bulach Ber. 22, 285). Gelbe seideglänzende Nadeln. Bräunt sich bei 230, schmilzt bei 276°. Löslich in Alkohol.

p-Amidobenzylidenchinaldin $C_9H_6N.CH=CH.(^1)C_6H_4.(^4)NH_2$. Beim Behandeln von p-Nitrobenzylidenchinaldin oder p-Nitro-oxybenzylidenchinaldin mit Zinn

und HCl (Bulach Ber. 22, 285). Gelbe lange Nadeln. Schmp. 171—173°. Löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{18}H_{13}N_2 . C_2H_3O$. Aus p-Amidobenzylidenchinaldin und Essigsäureanhydrid (ibid.). Grosse Tafeln. Schmp. 194°. Leicht löslich in Alkohol und Ligroïn.

p-Oxybenzylidenchinaldin $C_9H_6N . CH=CH . (^1)C_6H_4 . (^4)OH$. Beim Behandeln von p-Amidobenzylidenchinaldin mit salpetriger Säure (Bulach Ber. 22, 286); und aus Chinaldin, p-Oxybenzaldehyd und $ZnCl_2$ (Bulach ibid.; Wallach, Wüsten Ber. 16, 2009). Gelbe Blättchen. Schmp. 254—255°. Löslich in Alkohol.

γ-Methylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C . CH_3\\ N=CH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von γ-Methylchinolincarbonsäure mit Kalk auf 160° (Döbner, Miller Ber. 17, 1715; 18, 1642) und beim Sättigen eines Gemenges von Propionaldehyd und Methylal mit Salzsäure und Erhitzen des Products mit Anilin und HCl (Miller, Kinkelin Ber. 20, 1916).

α-Methylchinolin, Lepidin (Cincholepidin) $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ N=CH\end{matrix}$. Bei der Destillation von Cinchonin mit Kali (Williams J. 1855, 550; Hoogewerff, Dorp R. 2, 1); beim Erhitzen von Cinchen mit Essigsäure und Wasser auf 200° (Königs Ber. 23, 2677); beim Sättigen eines Gemenges von Methylal und Aceton mit Salzsäure und Erhitzen des Products mit Anilin und Salzsäure (C. Beyer J. pr. (2) 33, 418); beim Glühen von salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (Weidel M. 3, 75); beim Glühen von Oxylepidin mit Zinkstaub (Knorr Ann. 236, 94). Oel. Erstarrt bei niederer Temperatur. Sdp. 261—263° (H., D.); 265,5° bei 746,7 mm. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Lepidinchloral $C_9H_6N . CH_2 . CH(OH) . CCl_3$. Beim Erhitzen von Lepidin mit Chloral (Miller, Spady Ber. 19, 134). Schmp. 175°.

Benzyllepidin $C_6H_4<\begin{matrix}C<\begin{matrix}CH_2 . CH_2 . C_6H_5\\ CH\end{matrix}\\ N=CH\end{matrix}$. Beim 10stündigen Kochen von Benzylidenlepidin mit HJ, Eisessig und rothem Phosphor (Heymann, Königs Ber. 21, 1427, 2171). Krystalle. Schmp. 100—101°.

o-Oxybenzyllepidin $C_9H_6N . CH_2 . CH_2 . (^1)C_6H_4 . (^2)OH$. Beim Kochen von o-Oxybenzylidenlepidin mit HJ, Eisessig und rothem Phosphor (Heymann, Königs Ber 21, 2168). Nadeln. Schmp. 180—181°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in NaOH.

m-Oxybenzyllepidin $C_9H_6N . CH_2 . CH_2 . (^1)C_6H_4 . (^3)OH$. Aus m-Oxybenzylidenlepidin mit HJ, Eisessig und rothem Phosphor (H. K. Ber. 21, 2171). Prismen. Schmp. 209°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Kalilauge.

p-Oxybenzyllepidin $C_{17}H_{15}NO$. Aus p-Oxybenzylidenlepidin mit HJ, Eisessig und Phosphor (H. K. Ber. 21. 1428, 2171). Prismen Schmp. 175—177°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Essigäther, löslich in NaOH.

Benzylidenlepidin $C_9H_6N . CH : CH . C_6H_5$. Beim Erhitzen von Lepidin mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ auf 180°. (Döbner, Miller Ber. 18, 1646). Grosse Krystalle. Schmp 92°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether

m-Nitrobenzylidenlepidin $C_9H_6N . CH : CH . (^1)C_6H_4 . (^3)NO_2$. Beim 8-stündigen Erhitzen von Lepidin mit m-Nitrobenzaldehyd und schwefligsaurem Kali auf 150—160°. (Heymann, Königs Ber. 21, 1429). Nadeln. Schmp. 131—132°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

m-Amidobenzylidenlepidin $C_9H_6N . CH : CH . C_6H_4 . NH_2$. Bei der Reduction von m-Nitrobenzylidenlepidin mit $SnCl_2$ und HCl (Heymann, Königs Ber. 21, 2169). Goldglänzende Nadeln oder Blättchen. Schmp. 141°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

p-Oxybenzylidenlepidin $C_9H_6N . CH : CH . C_6H_4 . OH$. Beim Erhitzen von Lepidin mit Salicyldehyd und $KHSO_4$ (H. K. Ber. 21, 1429, 2172). Gelbe Krystalle. Schmp 215°.

m-Oxybenzylidenlepidin $C_{17}H_{13}NO$. Aus m-Amidobenzylidenlepidin durch salpetrige

Säure (H. K. Ber. 21, 2170). Bräunlichgelbe Krystalle. Schmp. 254—255°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

p-Oxybenzylidenlepidin $C_{17}H_{13}NO$. Aus Lepidin, p-Oxybenzaldehyd und $KHSO_4$ (H. K. Ber. 21, 1427). Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmp. 248—249°. Schwer löslich in Alkohol und verdünnter NaOH.

o-Toluchinolin $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} CH{=}CH \\ N{=}\dot{C}H \end{matrix}$. Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Glycerin, o-Nitrotoluol und H_2SO_4 (Skraup M. 2, 153). Flüssig. Sdp. 247,3—248,3° (corr.) bei 751,3 mm. Sehr schwer löslich in Wasser.

m-Toluchinolin $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} CH{=}CH \\ N{=}CH \end{matrix}$. Entsteht neben einem isomeren Product beim Erhitzen von m-Toluidin mit Glycerin, H_2SO_4 und m-Nitrotoluol oder Nitrophenol (Skraup M. 3, 381; 7, 140). Gelbliches lichtbrechendes Oel. Sdp. 259,7° (corr.) bei 747 mm.

p-Toluchinolin $CH_3 . C_9H_6N$. Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Glycerin, p-Nitrotoluol und H_2SO_4 (Skraup M. 2, 158). Flüssig. Sdp. 257,4—258,6° bei 745 mm.

Tetramethyldiamidodiphenylchinylmethan $C_9H_6N . CH(C_6H_4 . N(CH_3)_2)_2$. — (CH in p-Stellung.) Beim Erhitzen von Tetramethyltriamidotriphenylmethan mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Nölting, Schwartz Ber. 24, 3141). Weisse Nadeln. Schmp. 165°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Färbt sich an der Luft grün.

β-m-Aethylendichinolin $C_9H_6N . (\beta)CH{=}CH . (^m)C_9H_6N$. Aus m-Amidobenzylidenchinaldin mit Glycerin, Nitrophenol und H_2SO_4 (Wartanian Ber. 23, 3650). Gelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Aether und Ligroïn.

β-p-Aethandichinolin $C_9H_6N . (\beta)CH_2 . CH_2 . C_9H_6N$. Beim 6stündigen Erhitzen der entsprechenden Aethylenverbindung mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (Bulach Ber. 20, 289). Glänzende Prismen. Schmp. 106,5°.

Dibrom-β-p-äthandichinolin $C_9H_6N . (\beta)CHBr . CHBr . (^p)C_9H_6N$. Beim Behandeln von β-p-Aethylendichinolin in Eisessig mit Brom (Bulach Ber. 22, 288). Nädelchen. Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

β-p-Aethylendichinolin $C_9H_6N . (\beta)CH{=}CH . (^p)C_9H_6N$. Beim Erhitzen von p-Amidobenzylidenchinaldin mit Glycerin, o-Nitrophenol und H_2SO_4 (Bulach Ber. 22, 287). Kleine Nadeln. Schmp. 146—147°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in Eisessig.

Di-para-äthandichinolin $C_9H_6N . (^p)CH_2 . CH_2 . (^p)C_9H_6N$. Beim Erhitzen von Paradiamidodibenzyl mit Glycerin, Nitrophenol und H_2SO_4 (Comey Ber. 23, 1115). Farblose Platten. Schmp. 124°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, kaltem Benzol und Toluol.

Chinolyldiphenylmethan $C_{22}H_{17}N$. Beim Erhitzen von H_2SO_4-Amidotriphenylmethan mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (O. Fischer, Fränkel Ber. 19, 749). Prismen. Schmp. 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Trichinylmethan $CH(C_9H_6N)_3$ — (CH in p-Stellung der 3 Chinolinkerne). Beim Erhitzen von Pararosanilin oder Paraleukanilin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Nölting, Schwartz Ber. 24, 1606). Weisse Nadeln vom Schmelzp. 202° oder weisse wasserhaltige Blättchen, welche bei 90° erweichen, bei 97—98° schmelzen, bei höherer Temperatur erstarren und dann den Schmp. 202° zeigen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn, CS_2 und siedendem H_2O.

Trichinylcarbinol $C(OH)(C_9H_6N)_3$. Bei der Oxydation von Trichinylmethan mit Chromsäure in Eisessig (Nölting, Schwartz Ber. 24, 1608). Weisse Nadeln. Schmp. 108°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Dichinylketon $CO(C_9H_6N)_2$ — CO in p. Aus p-Diamidobenzophenon, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (N., Sch. Ber. 24, 1607). Lange Nadeln. Schmp. 174°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser.

β-Aethylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N=C.C_2H_5\end{matrix}$. Ensteht neben δ-Aethylchinolin beim Erhitzen von Chinolinjodäthylat auf 280—290° (Reher Ber. 19, 2996) und beim Glühen von β-Aethylchinolin-δ-carbonsäure mit Natronkalk (Döbner Ann 242, 273). Oel. Sdp. 256,6—258,6° (corr). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$.

γ-Aethylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_2H_5\\ N=CH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von β-Chlor-γ-äthylchinolin mit einer Eisessiglösung von Jodwasserstoffsäure (Baeyer, Jackson Ber. 13, 121), und bei der Destillation von γ-Aethylchinolin-β-carbonsäure (Kahn Ber. 18, 3370). Oel. Sdp. 265° bei 718 mm.

δ-Aethylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)=CH\\ N=CH\end{matrix}$. Entsteht neben β-Aethylchinolin beim Erhitzen von Chinolinjodäthylat (Rehe Ber. 19, 2999). Oel. Sdp. 271—274° (corr.).

β-Isopropylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N=C.CH(CH_3)_2\end{matrix}$. Beim Glühen von β-Isopropylchinolin-δ-carbonsäure mit Natronkalk (Döbner Ann. 242, 279) und beim Einleiten von HCl in ein Gemenge von Acetaldehyd und Isobutyraldehyd und Erwärmen des Products mit Anilin und concentirter HCl (Miller Ber 20, 1909). Oel. Sdp. 255°.

γ-Isopropylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_3H_7\\ N=CH\end{matrix}$. Bei der trockenen Destillation von Isopropylchinolincarbonsäure (Spady Ber. 18, 3383). Erstarrt in der Kälte. Schmp. +10°. Sdp. 275—280° bei 715 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

m-Cumochinolin (m-Isopropylchinolin) $(CH_3)_2.CH.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\ N=CH\end{matrix}$ Beim Erhitzen von β-Chlor-m-cumochinolin mit HJ in Eisessig (Widman Ber. 19, 267). Stark riechende Flüssigkeit. Mit Wasserdampf flüchtig.

β-Isobutylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N=C.CH_2.CH(CH_3)_2\end{matrix}$. Beim Glühen von β-Isobutylchinolin-δ-carbonsäure mit Natronkalk (Döbner Ann. 242, 282). Flüssig. Sdp. 270—271°.

β-Tridecylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N=C.C_{13}H_{27}\end{matrix}$. Bei der trockenen Destillation der aus Tetradecylaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin entstehenden Tridecylchinolincarbonsäure (Krafft Ber. 23, 2363). Weisse, blätterige Krystalle. Schmp. 31 bis 32°. Siedet unter 10 mm. Druck gegen 246°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

Base $C_{11}H_{11}N$ (vielleicht identisch mit Aethylisochinolin). Entsteht neben anderen Producten beim Einleiten von HCl in ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Methylal und Erhitzen des Products mit Anilin und concentrirter HCl — dann mit $ZnCl_2$ (Miller, Kinkelin Ber. 20, 1935). Monocline Prismen. Schmp. 64 bis 65°. Sdp. 267° bei 713 mm. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

β-γ-Dimethylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\ N=C.CH_3\end{matrix}$. Beim Eintragen von Tiglinaldehyd in ein erwärmtes Gemisch von HCl-Anilin und rauchender Salzsäure, beim Erhitzen eines Gemenges von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Anilin und rauchender HCl im Rohr auf 100° (Rohde Ber. 20, 1912; 22, 269); bei der trockenen Destillation von β-γ-Dimethylchinolin-p-carbonsäure (Miller, Oehler Ber. 23, 2269) und bei der Einwirkung von NaOH auf die wässerige Lösung von o-Amidobenzaldehyd und Methyläthylketon (Eliasberg, Friedländer Ber. 25, 1754). Tafeln oder Säulen. Schmp. 66° (R.), 67,5° (E. F.). Sdp. 261° bei 729 mm. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Verbindungen $C_{25}H_{19}NO$. 2 Isomere:

a) Beim 24stündigen Erhitzen von β-γ-Dimethylchinolin mit Benzil auf 100° (Rohde Ber. 22, 268). Kleine Krystalle. Schmp. 173°. Löslich in Alkohol.

γ-Isopropyl-β-isobutylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_3H_7\\ N=\dot{C}.C_4H_9\end{matrix}$. Aus Isovaleraldehyd, Anilin und HCl (Spady Ber. 18, 3373). Flüssig. Sdp. 295—296° bei 709 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

γ-Amyl-β-hexylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_5H_{11}\\ N=\dot{C}.C_6H_{13}\end{matrix}$. Entsteht neben der Tetrahydroverbindung beim Erhitzen von Anilin mit Oenanthol und concentrirter HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 1719). Flüssig. Siedet oberhalb 320°. Unlöslich in concentrirter HCl.

β-γ-δ-Trimethylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=C(CH_3)\\ N=\dot{C}(CH_3)\end{matrix}$. Beim Erwärmen des Anilids des Methylacetylacetons mit H_2SO_4 (Combes, Bull. 49, 91; Compt. rend. 106, 142). Schmp. ca. 65°. Sdp. 285°.

o-β-δ-Trimethylchinolin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Aus dem o-Toluidid des Acetylacetons durch Erwärmen mit H_2SO_4 (Combes, Compt. rend. 106, 142). Sdp. 280°.

o-p-Dimethylchinaldin $(CH_3)_2.C_6H_2<\begin{matrix}CH=CH\\ N=C.CH_3\end{matrix}$. Beim Erhitzen von (a)-m-Xylidin mit Paraldehyd und concentrirter HCl (Panajotow Ber. 20, 32). Monocline Prismen. Schmp. 46°. Sdp. 260° bei 719 mm. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Chloralverbindung $(CH_3)_2.C_9H_4N.CH:CH.CCl_3 + H_2O$ (?). Beim 8stündigen Digeriren von o-p-Dimethylchinaldin mit Chloral (Panajotow Ber. 20, 41). Kleine gelbliche Nadeln. Schmp. 108°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn.

Dimethylchinaldin $(CH_3)_2.C_6H_2<\begin{matrix}CH=CH\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Beim Erwärmen von o-Xylidin mit Aldehyd und HCl (Merz Ber. 17, 1158). Monocline Krystalle (Haushofer J. 1884, 790).

β-δ-Dimethyl-p-toluchinolin $(CH_3)C_9H_3<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Beim Einleiten von HCl-Gas in ein Gemenge von Aceton und Paraldehyd und Erhitzen des Products mit p-Toluidin und rauchender HCl (Pfeitzinger J. pr. (2) 38, 41) und beim Erwärmen des p-Toluidids des Acetylacetons mit H_2SO_4 (Combes Bull. 49, 91; Compt. rend. 106, 142). Schmp. 39—40° (C.), schmilzt wasserhaltig bei 63—64° (Pf.). Sdp. 277—278° (Pf.), 281—282° (C.). Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

β-γ Dimethyl-p-toluchinolin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Beim Erwärmen von p-Toluidin mit Tiglinaldehyd und HCl (Miller, Oehler Ber. 23, 2268). Grosse Warzen. Schmp. 86—87°. Sdp. 285°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leichter in Alkohol und Aether.

o-p-a-Trimethylchinolin $(CH_3)_3C_6H<\begin{matrix}CH=CH\\ N=\dot{C}H\end{matrix}$. Beim Erhitzen von s-Amidopseudocumol mit Glycerin, Nitrocumol und H_2SO_4 (Berend Ber. 18, 376). Glänzende Prismen. Schmp. 43°. Sdp. 285—287°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Trimethylchinolin (?) $C_{12}H_{13}N$. Entsteht neben Chinaldin beim Erwärmen von Anilin mit Paraldehyd und HCl (Döbner, Miller Ber. 18, 3352). Sdp. 270 bis 280°.

γ-Methyl-β-äthyl-o-toluchinolin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\ N=\dot{C}.C_2H_5\end{matrix}$. Beim Stehen von o-Toluidin mit Propionaldehyd und concentrirter HCl (Harz Ber. 18, 3400). Dicke monocline Krystalle. Schmp. 44°. Sdp. 279—280° bei 717 mm.

γ-Methyl-β-äthyl-m-toluchinolin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\ N=\dot{C}.C_2H_5\end{matrix}$. Aus m-Toluidin, Pro-

pionaldehyd und concentrirter HCl durch kurzes Erwärmen (Harz Ber. 18, 3398). Trimetrische Blätter. Schmp. 40—41°. Sdp. 288—292°.

γ-Methyl-β-äthyl-p-toluchinolin $CH_3.C_6H_3<^{CH=C.CH_3}_{N=C.C_2H_5}$. Bei kurzem Erwärmen eines Gemisches von p-Toluidin, Propionaldehyd und concentrirter HCl (Harz Ber. 18, 3384) und durch Destillation von β-Aethyl-γ-p-dimethylchinolin-o-carbonsäure (Miller, Jungmann Ber. 23, 2273). Krystalle. Schmp. 54°, Sdp. 287 bis 288° bei 720 mm. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

δ-p-a-Trimethylchinaldin $(CH_3)_3C_6H<^{CH=CH}_{N=C.CH_3}$. Beim mehrstündigen Erhitzen von Pseudocumidin mit Paraldehyd und starker HCl auf 100—110° (Döbner, Miller Ber. 17, 1710). Krystalle. Schmp. 20°. Sdp. 297—300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetramethylchinolin $C_{13}H_{15}N$. Bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung von Chinaldin aus Anilin, Paraldehyd und HCl (Einhorn Ber. 18, 3144). Sdp. 265—273°.

Tetramethylchinolin $(CH_3)_2C_6H_2.C_3HN(CH_3)_2$. Aus m-Xylidin und Aceton (Levin, Riehm Ber. 19, 1394). Tafeln. Schmp. 84°. Sdp. 284—285°. Leicht löslich in Aether.

γ-Methyl-β-Aethyl-o-p-dimethylchinolin $(CH_3)_2.C_6H_2<^{CH=C.CH_3}_{N=C.C_2H_5}$. Aus as-m-Xylidin mit Propionaldehyd und HCl (Waldbott Inaug.-Diss. München 1889). Tafeln. Schmp. 62°. Sdp. 291°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwerer in Alkohol.

β-Furfurchinolin $C_6H_4<^{CH=CH}_{N=C.C_4H_3O}$. Bei der trockenen Destillation von β-Furfurcinchoninsäure (Döbner Ann. 242, 287). Lange Nadeln. Schmp. 92°. Siedet oberhalb 300°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

β-Pyridylchinolin $C_9H_6N(\beta)\text{-}C<^{CH-CH}_{N=CH}>CH$. Bei der trockenen Destillation von Pyridylchinolincarbonsaurem Silber (O. Fischer, Loo Ber. 19, 2475). Glänzende Prismen. Schmp. 104°.

β-Pyridylchinolincarbonsäure $C_9H_6N.C<^{CH-CH}_{N=CH}>C.CO_2H$. Beim Behandeln der schwefelsauren Lösung von β-Dichinolylin mit Chromsäurelösung (O. Fischer, Loo Ber. 19, 2474). Glänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 271 bis 273°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

β-Phenylchinolin $C_6H_4<^{CH=CH}_{N=C.C_6H_5}$. Beim Erhitzen von Anilin mit Zimmtaldehyd und Salzsäure auf 200—220°. (Döbner, Miller Ber. 16, 1665); beim Glühen von Oxyphenylchinolin (Just Ber. 19, 1466) oder Dioxyphenylchinolin (Weidel, Georgievics M. 9, 151) mit Zinkstaub, oder von β-Phenylchinolin-δ-carbonsäure mit Natronkalk (Döbner, Giesecke Ann. 242, 294), beim Behandeln einer Lösung von o-Amidobenzaldehyd und Acetophenon mit Natronlauge (Friedländer, Göhring Ber. 16, 1835). Lange seideglänzende Nadeln. Schmp. 83° (D. M.); 86° (Knorr Ann. 245, 379). Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und siedendem Alkohol.

β-(m)-Nitrophenylchinolin $C_6H_4<^{CH=CH}_{N=C.(^1)C_6H_4.(^3)NO_2}$. Beim Erhitzen von Anilin mit m-Nitrozimmtaldehyd und H_2SO_4 (Miller, Kinkelin Ber. 18, 1902). Nadeln. Schmp. 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol.

β-(m)-Amidophenylchinolin $C_6H_4<^{CH=CH}_{N=C.C_6H_4.NH_2}$. Bei der Reduction von m-Nitrophenylchinolin mit Sn und alkoholischer HCl (Miller, Kinkelin Ber. 18, 1904). Lange glänzende Nadeln. Schmp. 120°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

β-(o)-Oxy-phenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N=\dot{C}\end{matrix}>(^1)C_6H_4.(^2)OH$. Beim Erhitzen von β-(o)-Oxyphenylcinchoninsäure über den Schmelzpunkt (Döbner Ann. 249, 101). Hellgelbe Nadeln. Schmp. 115°. Siedet oberhalb 360°.

β-(m)-Oxyphenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N=\dot{C}\end{matrix}>(^1)C_6H_4.OH(^3)$. Bei der Einwirkung von $NaNO_2$ auf m-Amidophenylchinolin (Miller, Kinkelin Ber. 18, 1908). Lange Nadeln. Schmp. 156°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-(p)-Amidophenylchinolin $C_{15}H_{12}N_2$. Beim Erhitzen von HCl-Chinolin mit Anilin auf 180—200° (Jellinek M. 7, 351; Claus Ber. 14, 1940); beim Einleiten von Sauerstoff in ein auf 160—180° erhitztes Gemenge von Anilin, salzsaurem Chinolin und platinirtem Asbest (Weidel M. 8, 123). Feine verfilzte Nadeln. Schmp. 136,5° (J.), 138° (W.).

Acetylderivat $C_{15}H_{11}N_2.C_2H_3O$. Aus (p)-Amidophenylchinolin und Essigsäureanhydrid (Weidel M. 8, 126). Glänzende Blättchen. Schmp. 189°. Löslich in Alkohol.

β-(p)-Oxyphenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N=\dot{C}\end{matrix}>(^1)C_6H_4OH(^4)$. Entsteht beim Behandeln von β-(p)-Amidophenylchinolin mit KNO_2 neben Dioxyphenylchinolin und Nitrooxyphenylchinolin (Weidel M. 8, 127). Monocline Nadeln. Schmp. 237—238°. Destillirt im Vacuum unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Acetylderivat $C_9H_6N.C_6H_4O.C_2H_3O$. Perlmutterglänzende rhombische Tafeln (Weidel M. 8, 131). Leicht löslich in Aether und Benzol.

Nitrooxyphenylchinolin $C_{15}H_9N.(NO_2).OH$ (Weidel M. 8, 138). Gelbe mikroskopische Blättchen. Schmp. 151°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

γ-Phenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_6H_5\\ N=CH\end{matrix}$. Bei der Einwirkung von NaOH auf o-Amidobenzaldehyd und Phenylacetaldehyd (Friedländer, Göhring Ber. 16, 1836). In der Kälte erstarrendes Oel. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

δ-Phenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)=CH\\ N=\dot{C}H\end{matrix}$. Beim Erhitzen von δ-Phenylchinaldinsäure auf 180—190° (Königs, Nef Ber. 19, 2430). Nadeln. Schmp. 61—62°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Nitro-δ-phenylchinoline $C_{15}H_{10}N_2O_2$. Bei der Einwirkung von kalter concentrirter HNO_3(1,5) auf δ-Phenylchinolin entstehen 3 Isomere (Königs, Nef Ber. 20, 624).

α-Derivat $C_9H_6N.C_6H_4.NO_2$. Krystallinische Flocken. Schmp. 187°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

β-Derivat $C_9H_6N.C_6H_4.NO_2$. Nadeln, Schmp. 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

γ-Derivat $C_{15}H_{10}N_2O$. Tafeln. Schmp. 135°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Amidophenylchinoline $C_{15}H_{12}N_2 = C_9H_6N.C_6H_4.NH_2$.

α-Derivat. Bei der Reduction von α-Nitrophenylchinolin mit $SnCl_2$ und HCl (Königs, Nef Ber. 20, 627). Glänzende Blättchen. Schmp. 150°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether.

β-Derivat. Bei der Reduction von β-Nitrophenylchinolin mit $SnCl_2$ und HCl (Königs Nef Ber. 20, 627). Vierseitige Prismen. Schmp. 198°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Aether.

Oxy-δ-phenylchinoline $C_9H_6N.C_6H_4OH$.

α-Derivat. Beim Behandeln von schwefelsaurem α-Amidophenylchinolin mit $NaNO_2$ (Königs, Nef Ber. 20, 629). Platte Nadeln oder Prismen. Schmp. 243°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Benzol, fast unlöslich in Aether.

β-Derivat. Aus β-Amidophenylchinolin durch salpetrige Säure (ibid.). Körnig

Masse. Schmp. 235°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Aether.

o-Phenylchinolin $C_6H_5.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}H\end{matrix}$. Beim Erhitzen von o-Amidodiphenyl mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (La Coste, Sorger Ann. 230, 38). Fluorescirendes Oel. Sdp. 270—276° bei 80 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$.

p-(p)-Amidophenylchinolin $NH_2.C_6H_4.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}H\end{matrix}$. Bildet sich neben p-Amidophenyloxychinolin beim Einleiten von Sauerstoff in ein auf 220° erhitztes Gemenge von HCl-p-Oxychinolin, HCl-Anilin und platinirtem Asbest (Weidel, Georgievics M. 9, 139). Monocline Prismen oder Blättchen. Schmp. 182°. Verflüchtigt sich fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in warmem Alkohol.

p-Phenylchinolin $C_6H_5.C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}H\end{matrix}$. Beim Kochen von p-Amidodiphenyl mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (La Coste, Sorger Ann. 230, 8). Trimetrische Pyramiden (aus Aether) oder Tafeln (aus Alkohol). Schmp. 110—111°. Destillirt im Vacuum unzersetzt. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, schwerer in Aether und Ligroïn.

p-Nitrophenylchinolin $C_{15}H_{10}(NO_2)N$. Beim Erwärmen von p-Phenylchinolin in Eisessig mit rauchender Salpetersäure (La Coste, Sorger Ann. 230, 28). Undeutliche, gelbe Krystalle. Schmp. 173°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Dinitrophenylchinolin $C_{15}H_9(NO_2)_2N$. Beim Eintragen von p-Phenylchinolin in kalte rauchende HNO_3 (La Coste, Sorger Ann. 230, 30). Gelblich-weisse Krystalle. Schmp. 208°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und Benzol.

β-Tolylchinolin, Pseudoflavolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=C.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$. Bei der Destillation von Pseudoflavenol mit Zinkstaub (Weidel, Bamberger M. 9, 108). Seideglänzende Nadeln. Schmp. 77°. Verflüchtigt sich unzersetzt.

β-Amidotolylchinolin, Pseudoflavanilin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}.C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$. Beim Einleiten von Sauerstoff in ein auf 180—190° erhitztes Gemisch von Chinolin und HCl-o-Toluidin (Weidel, Bamberger M. 9, 99). Haarförmige Krystalle. Schmp. 112°. Destillirt im Vacuum unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetylderivat $C_9H_6N.C_7H_6.NHC_2H_3O$ (Weidel, Bamberger M. 9, 104). Dünne Blättchen. Schmp. 176—177°. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und heissem Alkohol.

β-(p)-Oxy-(m)-methyl-phenylchinolin, Pseudoflavenol

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}.(^1)C_6H_3<\begin{matrix}CH_3(^3)\\OH(^4)\end{matrix}\end{matrix}.$$

Entsteht neben Nitro- und Oxypseudoflavenol beim Behandeln von Pseudoflavanilin mit $NaNO_2$ und HCl (Weidel Bamberger M. 9, 104). Kleine glänzende Blättchen. Schmp. 195—196°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Acetylderivat $C_{16}H_{12}NO.C_2H_3O$ (Weidel, Bamberger M. 9, 106). Glasglänzende, monocline Tafeln. Schmp. 106°. Löslich in Alkohol.

Nitropseudoflavenol $C_{16}H_{11}N(NO_2)OH$. Entsteht neben Pseudoflavenol (M. 9, 107). Kleine, seideglänzende Nadeln. Schmp. 160°. Löslich in Soda und Alkohol.

Oxypseudoflavenol $C_{16}H_{11}N.(OH)_2$ (M. 9, 107). Glänzende Blättchen. Schmp. 89°. Destillirt unzersetzt. Löslich in Alkohol.

β-(p)-Isopropyl-phenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}.C_6H_4.C_3H_7\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Iso-

propylphenylchinolincarbonsäure (Döbner Ann. 249, 103). Grosse Nadeln. Schmp. 60°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

γ-Methyl-β-phenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Anilin mit α-Methylzimmtaldehyd und concentrirter HCl auf 170—180° (Miller, Kinkelin Ber. 19, 527). Prismen. Schmp 52—53°. Siedet oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

γ-Methyl-β-(m)nitrophenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\N=\dot{C}.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Anilin mit m-Nitromethylzimmtaldehyd und conc. HCl (Miller, Kinkelin Ber. 19, 531). Kleine Blättchen. Schmp. 145°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn.

γ-Methyl-β-(m)-amidophenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\N=C.C_6H_4.NH_2\end{matrix}$. Bei der Reduction der Nitroverbindung mit Sn und HCl (Miller, Kinkelin Ber. 19, 533). Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 115°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether.

δ-Methyl-β-phenylchinolin, Flavolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung von o-Amidoacetophenon und Acetophenon mit Natronlauge (O. Fischer Ber. 19, 1037) und beim Glühen von Flavenol mit Zinkstaub (O. Fischer, Rudolph Ber. 15, 1503). Glänzende viereckige Tafeln. Schmp. 64—65°. Sdp. 373—375° (Ber. 18, 34).

Nitroflavolin. Bei der Digestion von Flavolin mit rauchender HNO_3 (O. Fischer, Besthorn Ber 16, 68). Kleine gelbe Nadeln. Riecht moschusartig. Wird durch Reductionsmittel in Flavanilin übergeführt.

δ-Methyl-β-(p)-amidophenylchinolin, Flavanilin $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\N=\dot{C}.C_6H_4.NH_2\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Acetanilid (auf 250—270°), o-Amidoacetophenon (230°) oder eines Gemenges von o- und p-Amidoacetophenon (90°) mit $ZnCl_2$ (O. Fischer, Rudolph Ber. 15, 1500; Besthorn, O. Fischer Ber. 16, 73; O. Fischer, Ber. 19, 1038). Lange Prismen. Schmp. 97°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Acetylderivat $C_{16}H_{12}N.NHC_2H_3O$ (O. Fischer, Bayr. Akad. 1885, 332). Glänzende Prismen. Schmp. 162—163°. Löslich in Alkohol.

Aethylflavanilin. Das Jodür $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5).HJ$ bildet sich beim Erhitzen von Flavanilin mit Aethyljodid und Alkohol auf 110° (O. Fischer, Rudolph Ber. 15, 1500). Es krystallisirt in langen rothen Nadeln. Die durch NH_3 abgeschiedene Base ist ein farbloses Harz.

δ-Methyl-β-(p)-Oxyphenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\N=\dot{C}.C_6H_4.OH\end{matrix}$. Beim Behandeln einer kalten sauren Lösung von Flavanilin mit $NaNO_2$ (O. Fischer, Rudolph Ber. 15, 1502, vgl. Fischer, Besthorn Ber. 16, 69). Farblose Blättchen. Schmp. 238°. Sublimirt theilweis unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, löslich in NaOH, unlöslich in NH_3. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat.

o-Methyl-β-phenylchinolin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Bei der Destillation von o-Methyl-β-phenylcinchoninsäure mit Natronkalk (Döbner, Giesecke Ann. 242, 299). Blättchen, Schmp. 49—50°. Löslich in Alkohol.

p-Methyl-β-phenylchinolin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Bei der Destillation von p-Methyl-β-phenylcinchoninsäure mit Natronkalk (Döbner, Giesecke Ann. 242, 298). Kleine Nadeln. Schmp. 68°. Löslich in Alkohol.

δ-Phenylchinaldin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)=CH\\N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Amidobenzophenon mit Aceton und KHO (Geigy, Königs Ber. 18,

2406); beim Sättigen eines Gemenges von Acetophenon und Paraldehyd mit HCl und Erwärmen des Productes mit HCl-Anilin (C. Beyer J. pr. (2) 33, 420); beim Erwärmen von Benzoylacetonanilid mit H_2SO_4 auf 100° (Beyer Ber. 20, 1771). Tafeln. Schmp. 98—99°. Fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol.

β-γ-Diphenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_6H_5\\N=C.C_6H_5\end{matrix}$. Bei der Reduction von o-nitrobenzylirtem Desoxybenzoïn mit Eisen und Eisessig (Buddeberg Ber. 23, 2057). Grosse farblose Krystalle. Schmp. 95—96°. Destillirt unzersetzt gegen 420°. Löslich in den organischen Lösungsmitteln.

β-δ-Diphenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)=CH\\N=C.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erwärmen des Anilids des Dibenzoylmethans mit H_2SO_4 (C. Beyer Ber. 20, 1772). Krystalle. Schmp. 112°.

Naphtylchinolin $C_9H_6N.C_{10}H_7$. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit β-Naphtylmethylketon und NaOH (Eliasberg, Friedländer Ber. 25, 1755). Weisse Blättchen. Schmp. 161°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Base $C_6H_5.CH_2.C_9H_5N.CH_3$ (?). Beim Glühen von Isochinolinroth mit Zinkstaub (Hofmann Ber. 20, 16). Krystalle. Schmp. 86—86,5°. Löslich in Alkohol.

Halogensubstituirte Chinolinbasen.

Von Halogenderivaten der Chinolinbasen sind vorzugsweise Chlor- und Brom-, seltener Jodproducte dargestellt worden.

Die negativen Atome können den Benzol- oder Pyridinkern oder beide gleichzeitig substituiren. Von Chlorderivaten sind Verbindungen mit 1 bis 4 substituirenden Chloratomen, von Bromderivaten Producte mit 1, 2, 3, 4 und 6 Substituenten bekannt geworden. Von Jodchinolinen existiren nur Monosubstitutionsproducte.

Die Verbindungen entstehen nach folgenden Methoden:

1. Aus halogensubstituirten primären aromatischen Aminen beim Erhitzen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol, Nitrophenol, Pikrinsäure etc.

Die Bildung der Reactionsproducte verläuft in derselben Weise, wie die der Chinolinbasen aus den nicht substituirten aromatischen Amidokörpern. Die Synthese führt nur zu Halogenderivaten, deren Substituenten am Benzolkern des entstehenden Chinolins haften.

m-substituirte Aniline bilden neben einander m- und a-substituirte Chinolinkörper, vorausgesetzt, dass beide dem Angriffspunkt der Amidogruppe benachbarte Stellen des Benzolkerns frei sind. Beispielsweise bildet m-Chloranilin gleichzeitig m- und a-Chlorchinolin (Ber. 18, 2941); aus m-p-Dibromanilin entsteht in gleicher Weise neben einander m-p- und p-a-Dibromchinolin (J. pr. (2) 40, 380).

2. An die vorher besprochenen allgemeinen Bildungsweisen der Chinolinverbindungen schliesst sich auch die Darstellung halogensubstituirter Chinoline aus substituirten o-Amidobenzaldehyden an. Die Reaction verläuft in ganz normaler Weise bei der Einwirkung von Natronlauge auf die mit einem Keton (Aldehyd) versetzte wässerige Lösung des Ausgangsmaterials.

Aus Dichlor-o-amidobenzaldehyd, Aceton und NaOH wird so Dichlorchinaldin $Cl_2C_9H_4N.CH_3$ gebildet (Ber. 17, 755).

3. Hydroxylirte Chinolinkörper verwandeln sich unter der Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors in Halogenchinoline. Die Reaction ist vorzugsweise zur Darstellung von Derivaten des Pyridinkerns ausgeführt worden. Sie vollzieht sich beim Erhitzen der Oxychinoline mit PCl_5 (unter Zusatz von etwas $POCl_3$) oder PBr_5 und geht unter Austausch der Hydroxylgruppe des Oxychinolins gegen ein Halogenatom vor sich; beispielsweise verwandelt sich Carbostyril in folgender Weise in β-Chlorchinolin:

$$C_9H_6NOH + PCl_5 = C_9H_6NCl + POCl_3 + HCl.$$

Dichlorcarbostyril bildet in gleicher Weise Trichlorchinolin. — Das Erhitzen der Componenten wird bis zur Beendigung der Säureentwickelung fortgesetzt. — Die Temperaturgrenze für den besten Reactionsverlauf liegt meist zwischen 130 und 140°, bei höherem Erhitzen tritt leicht Verharzung oder Bildung von höher substituirten Producten ein.

d-Oxychinaldin bildet schon bei 140° neben einander δ-Chlor- und Trichlorchinaldin (vgl. Ber. 15, 333; 21, 1983; J. pr. (2) 41, 41).

Hydrocarbostyril $C_6H_4\begin{cases}CH_2 . CH_2\\ NH—CO\end{cases}$ und seine Homologen reagiren mit PCl_5 unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasserstoff; es entstehen Halogenderivate des normalen Chinolins; z. B. bildet γ-Aethylhydrocarbostyril das entsprechende β-Chlor-γ-äthylchinolin; Hydrocarbostyril erleidet bei 140° zugleich eine weitere Substitution und geht in β-γ-Dichlorchinolin über (Ber. 12, 1320; 13, 120).

4. Durch directe Substitution von Chinolinbasen sind von Halogenderivaten derselben bisher nur Brom- und Jod-, nicht aber Chlorproducte erhalten worden.

Die Einwirkung von Jod vollzieht sich beim Erhitzen der Basen (Chinolin und Chinaldin) mit dem Halogen, concentrirter Jodkaliumlösung und HgO im Rohr auf 160—170° (Ber. 18, 781). Die Reaction geht nicht über die Bildung von Monoderivaten hinaus; das eintretende Jodatom substituirt wahrscheinlich den Benzolkern (ein Jodderivat des Pyridinkerns entsteht beim Erhitzen von β-Chlorchinaldin mit HJ und Phosphor auf 140—150°) (Ber. 18, 1531).

Zur Einführung von Bromatomen in den Chinolinkern erhitzt man die Basen oder ihre Salze mit Brom und Wasser im Rohr (auf ca. 180°) (Ber. 14, 915) oder man erhitzt die Dibromadditionsproducte der bromwasserstoffsauren Salze der Basen auf 180—200° (Ber. 19, 2765) oder erwärmt die wässerigen Lösungen der Chinolinsulfosäuren mit Brom; endlich erfolgt die Substitution auch beim Vermischen der CS_2-Lösungen der Componenten.

In alkoholisch-ätherischer Lösung wirkt Brom nicht substituirend, sondern bildet die oben erwähnten Dibromadditionsproducte; aus Chinolin entsteht z. B. in dieser Weise die Verbindung $C_9H_7N . HBr . Br_2$.

Die beiden ersten Methoden liefern Mono- und Polyderivate neben einander, aus Chinolinsulfosäuren sind bisher nur Polyderivate erhalten worden; die Reaction in CS_2-Lösung führt direct zum Tetrabromchinolin (Ber. 15, 820).

Aus HBr-Chinolindibromid bildet sich Monobromchinolin (neben Polyverbindungen) in folgender Weise:

$$C_9H_7N\,.\,HBr\,.\,Br_2 = C_9H_6NBr\,.\,HBr + HBr;$$

dasselbe Product erhält man auch aus dem Dibromadditionsproduct des Chinolinbrompropylats (Ber. 19, 2508, 2763) unter Abspaltung von Propylbromid.

Die Bildung bromirter Chinoline aus den Sulfosäuren verläuft stets unter Abspaltung der Sulfogruppe; beispielsweise entsteht p-δ-Dibromchinolin beim Behandeln der wässerigen Lösung von p-Chinolinsulfosäure mit Brom (schon in der Kälte) in folgender Weise:

$$C_9H_6NSO_3H + H_2O + 2Br_2 = C_9H_5NBr_2 + H_2SO_4 + 2HBr$$ (Ber. 19, 2885).

Bei der directen Bromirung des Chinolins und derjenigen Homologen desselben, in denen die δ-Stellung nicht substituirt ist, wird stets das δ-Bromproduct gebildet. Neben diesem Monoderivat entstehen Di-, Tri- und bei energischer Reaction auch Tetrabromderivate.

Soweit die Substitution nicht durch fest haftende Gruppen behindert ist, tritt das zweite eintretende Bromatom in die p-, das dritte in die o-, das vierte in die a-Stellung ein; m-Producte werden nur ausnahmsweise gebildet.

In Chinolinbasen, welche bereits substituirende Bromatome im Benzolkern enthalten, üben dieselben auf die substituirende Wirkung des Broms keinen orientirenden Einfluss aus, die Substitution vollzieht sich auch dann nach der angegebenen Regel unter ausgesprochenster Bevorzugung der δ-Stellung (Claus J. pr. (2) 44, 433).

Bei der Bromirung von Chinolin entstehen demnach successive δ-Brom-; p-δ-Dibrom-; o-p-δ-Tribrom- und o-p-a-δ-Tetrabromchinolin; o-p-δ-Tribromchinolin wird auch vom Tetrahydrochinolin durch Absorption von Brom gebildet (Ann. 155, 318).

Ein Hexabromchinolin ist bei energischer Einwirkung von Brom und Wasser aus Chinolsäure erhalten worden (Ann. 173, 95).

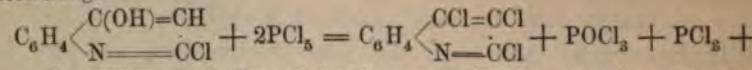
5. Trichlorderivate der Chinolinbasen können aus den Aniliden oder Toluiden der Malonsäure und ihrer Homologen dargestellt werden. Man behandelt zu diesem Zwecke die Benzollösungen der Verbindungen mit PCl_5 (Rügheimer Ber. 17, 736; 18, 2975). Die Reaction führt z. B. von der Malonanilsäure zum β-γ-δ-Trichlorchinolin (als Nebenproduct entsteht in geringer Menge β-δ-Dichlorchinolin) und verläuft in folgender Weise:

Malonanilsäure $CH_2\!<\!\begin{matrix}COOH\\CONHC_6H_5\end{matrix}$ (an deren Stelle auch saures malonsaures Anilin treten kann) wird durch die primäre Wirkung des Phosphorchlorids in das entsprechende Imidchlorid $CH_2\!<\!\begin{matrix}COOH\\CCl:NC_6H_5\end{matrix}$ verwandelt, welches sofort unter Wasseraustritt in β-Chlor-δ-oxychinolin übergeht:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}H\\N=CCl-CH_2\,.\,COOH\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(OH)=CH\\N\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!CCl\end{matrix} + H_2O.$$

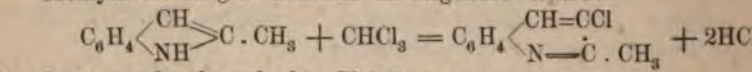
In diesem Zwischenproduct wird durch weitere Einwirkung von PCl_5 in der unter 3. besprochenen Weise die Hydroxylgruppe, und durch überschüssiges PCl_5 zugleich das Wasserstoffatom der γ-Stellung substituirt:

Die Umwandlung des β-Chlor-δ-oxychinolins entspricht demnach der Gleichung:

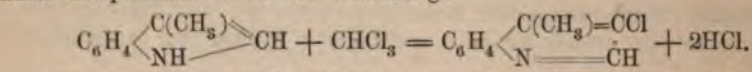


6. γ-Chlor- und Bromchinaldin und -lepidin entstehen aus den Indolderivaten Methylketol und Skatol, wenn die Lösung derselben in Natriumäthylat (in Alkohol) in der Kälte mit $CHCl_3$ oder $CHBr_3$ behandelt wird. (Magnanini Ber. 20, 2609; 21, 1940). Die Reaction, welche ein interessantes Analogon zu der Umwandlung der Pyrrolbasen in Pyridine bildet, vollzieht sich unter Abspaltung von 2 Mol. HCl in der Weise, dass die vom Chloroform resp. Bromoform gebildeten Reste CCl und CBr zwischen das β- und γ-Kohlenstoffatom des Condensationsringes der Indole eintreten.

Methylketol reagirt demnach in folgender Weise:



Skatol entsprechend nach der Gleichung:



Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Monohalogenderivate der Chinolinbasen ölige, oder niedrig schmelzende, unzersetzt destillirende Körper (die jodirten Chinoline schmelzen etwas höher und sieden nicht ganz unzersetzt). Die Polysubstitutionsproducte sind sämmtlich fest und krystallinisch und können ebenfalls ganz oder grösstentheils unzersetzt sublimirt und destillirt werden. Mit Ausnahme der Tetrabromproducte sind die Verbindungen mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ihre Löslichkeit in Wasser ist gering, in organischen Solventien sind sie meist leicht löslich. Die Basicität der Verbindungen ist gegenüber den Stammformen abgeschwächt. Diese Verminderung des positiven Charakters tritt bei den im Pyridinkern substituirten Verbindungen stärker hervor, wie bei den im Benzolring halogenisirten. Bei den ersteren ist es wieder die β-Stellung, welche den chemischen Charakter der Verbindungen am stärksten beeinflusst.

Beispielsweise sind die Salze des in o-, m-, p- oder a-Stellung monosubstituirten Chinolins beständig und können selbst aus viel Wasser unverändert krystallisirt werden, die Salze der δ-halogensubstituirten Chinolinbasen sind weniger beständig, werden aber nur zum Theil durch Wasser zerlegt, während sowohl Salze wie Doppelsalze der β-Halogenchinoline sämmtlich von Wasser dissociirt werden.

Aehnliche Verhältnisse treten auch bei den Di- und Polyderivaten hervor. Doch sind hier die Unterschiede weniger augenfällig, da der basische Charakter der Verbindungen durch die grössere Anzahl der negativen Bestandtheile auch bei den im Benzolkern substituirten Körpern schon soweit herabgedrückt ist, dass die Salze derselben nicht nur durch Wasser, sondern auch durch Alkohol zerlegt werden.

Die Salze der Tribromderivate zersetzen sich beim Erwärmen, die der Tetraderivate schon beim Liegen an der Luft.

Die in den Benzolkern der Chinoline eingetretenen Halogenatome zeigen die geringe Reactionsfähigkeit, welche den Halogenbenzolkohlenwasser-

stoffen eigen ist. Die Substituenten des Pyridinkerns scheinen durchgängig reactionsfähiger zu sein. Doch sind die Umsetzungen der in γ-Stellung befindlichen Halogene wenig untersucht.

Ein in δ-Stellung befindliches Halogenatom wird beim Erhitzen mit Wasser auf Temperaturen über 200° unter Bildung der entsprechenden Oxychinolinverbindung (und von Salzsäure) eliminirt:

$$C_9H_6N.Cl + H_2O = C_9H_6N.OH + HCl.$$

δ-Chlorchinaldin bildet beim Erhitzen mit Wasser den Farbstoff $C_{20}H_{22}N_2Cl$ (Ber. 20, 957). — Beim Erhitzen mit HJ in Eisessig wird das Chloratom durch Wasserstoff ersetzt unter Bildung von Chinaldin.

Weit reactionsfähiger noch als die Halogenatome der δ-Stellung sind die der β-Stellung des Pyridinkerns. Kocht man die entsprechenden Verbindungen mit Wasser oder verdünnten Säuren, so bilden sich Carbostyril und seine Homologen oder Substitutionsproducte, erhitzt man dieselben mit alkoholischer Alkalilauge, so entstehen Carbostyriläther, mit primären und secundären Aminen (nicht mit tertiären und NH_3) reagiren sie unter Austritt von Halogenwasserstoff und Bildung von entsprechend substituirten Amidochinolinbasen; endlich wird das β-Halogenatom bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder von Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Chinolinbasen durch Wasserstoff ersetzt.

Nitro- und Halogennitrochinoline.

Wenn in den Kern der Chinolinbasen oder Halogenchinoline Nitrogruppen eingeführt werden, so substituiren dieselben, wenigstens unter den bisher eingehaltenen Bedingungen den Benzolkern.

Von den zur Zeit bekannten Verbindungen enthalten die Mehrzahl je eine, die übrigen 2 Nitrogruppen. Höher nitrirte Producte sind nicht bekannt.

Die zur Darstellung der Nitroverbindungen vorzugsweise angewendete Methode besteht in der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf die Chinolinbasen (Halogenchinoline) und ihre Sulfosäuren. — Zur Ausführung der Operation wird die zu nitrirende Verbindung in ein abgekühltes Gemisch von rauchender HNO_3 und concentrirter H_2SO_4 eingetragen. Die Reaction vollzieht sich meist schon in der Kälte und ist nach einigem Stehen vollendet; seltener ist gelindes Erwärmen nötig. Als Reactionsproducte werden auf diese Weise Mononitrokörper erhalten und aus der Reactionslösung durch Eingiessen in Wasser und (sofern ihre Basicität durch Halogene nicht stark abgeschwächt ist) Neutralisation mit Soda etc. abgeschieden. Zur Darstellung von Dinitrokörpern wird das Gemisch anhaltend auf dem Wasserbade erwärmt.

Aus den Chinolinbasen und den Halogenchinolinen entstehen die Nitroverbindungen durch directe Substitution. Chinolin-o-sulfosäure (analoge Untersuchungen liegen nicht vor) reagirt unter Abspaltung der Sulfogruppe, an deren Stelle die Gruppe NO_2 tritt (Ber. 19, 2887).

Die Nitrirung führt vorzugsweise zu o-Derivaten. Chinolin liefert z. B. bei gemässigter Einwirkung des Nitrirungsgemisches o-Nitrochinolin (Ber. 12, 449; 16, 673); Chinaldin bildet ein Gemenge von o- und m-Chinaldin (Ber.

17, 1700) a-Bromchinolin bildet o-Nitro-a-bromchinolin (J. pr. (2) 38, 392); δ-Bromchinolin liefert als Hauptproduct o-Nitro-δ-bromchinolin neben geringen Mengen der a-Nitroverbindung (J. pr. (2) 39, 302). Dagegen entsteht als Hauptproduct der Nitrirung des p-Bromchinolins a-Nitro-p-bromchinolin neben einem zweiten (wahrscheinlich o-Nitro-) Isomeren (J. pr. (2) 40, 463).

Die Neigung zur Bildung mehrerer Isomeren tritt auch bei der Nitrirung von Trihalogenchinolinen hervor; o-p-δ- und o-a-δ-Tribromchinolin bilden je 2 Isomere; dagegen ist aus den Dihalogenchinolinen bisher nur je ein Nitroderivat erhalten worden.

2. Die Skraup'sche Synthese führt zu nitrirten Chinolinbasen, wenn Nitranilin, Dinitranilin oder die Homologen derselben mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol oder Pikrinsäure erhitzt werden.

Aus m- und p-Nitranilin entsteht so m- und p-Nitrochinolin, aus m-Dinitranilin o-p-Dinitrochinolin (Ber. 15, 561; 16, 699; 20, 3095).

3. Beim Behandeln von Nitranilin mit Aldehyden und Salzsäure nach Döbner-Miller können homologe Nitrochinoline erhalten werden.

o-Nitrochinaldin bildet sich z. B. aus o-Nitranilin, Paraldehyd und Salzsäure, m-Nitro-γ-Amyl-β-hexylchinolin aus m-Nitranilin, Oenanthol und Salzsäure (Ber. 22, 245; 24, 1737).

4. Nitromethoxyzimmtaldehyd ($NO_2 : OH : CH = 1 : 2 : 3$) setzt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130—140° (3—4 Stunden) zu o-Nitrochinolin um. Die Reaction verläuft wohl nach folgenden Gleichungen:

$$NO_2 . C_6H_3 < \begin{matrix} O . CH_3 \\ CH : CH . CHO \end{matrix} + NH_3 = NO_2 . C_6H_3 < \begin{matrix} O . CH_3 \\ CH : CH . CH < \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} \end{matrix}$$

$$NO_2 . C_6H_3 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CH : CH . CH < \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} \end{matrix} = NO_2 . C_6H_3 < \begin{matrix} N = CH \\ CH = CH \end{matrix} + CH_3 . OH + H_2O$$

(Miller, Kinkelin, Ber. 22, 1716).

Die Nitro- und Nitrohalogenchinoline, sind sämmtlich feste, gut krystallisirende Verbindungen. Eine Anzahl von ihnen kann unzersetzt sublimirt oder mit Wasserdämpfen destillirt werden. Ihre Löslichkeit in Wasser ist sehr gering, in organischen Lösungsmitteln sind sie leichter, aber bei weitem nicht so reichlich löslich wie die halogensubstituirten oder freien Chinolinbasen. Die Basicität der Verbindungen ist durch den Eintritt der Nitrogruppen stark herabgedrückt. Die meisten der Mononitroverbindungen lösen sich zwar in concentrirten Mineralsäuren zu gut krystallisirenden Salzen, die letzteren werden aber mit wenigen Ausnahmen (z. B. m-Nitrochinaldin) durch Wasser zerlegt; die Salze der dihalogensubstituirten Nitrokörper zersetzen sich langsam schon an der Luft. Von den Nitroverbindungen des o-p-δ-Tribromchinolins bildet die eine wenig beständige Salze, die andere ist auch in concentrirten Mineralsäuren unlöslich.

Eine ganze Reihe von Nitro- und Nitrohalogenchinolinen verbindet sich nicht mit Jodmethyl. Aus dem vorliegenden Material ist ein bestimmter Einfluss der Stellung der Substituenten mit Sicherheit nicht zu erkennen. Zu den gegen Jodmethyl indifferenten Verbindungen gehören z. B. o-Nitrochinolin, o-Nitro-p-toluchinolin, a-Nitro-o-toluchinolin, o-Nitro-δ-bromchinolin, p-Nitro-a-bromchinolin etc., dagegen liefern die Verbindungen p-Nitro-

chinolin, o-Nitro-p-toluchinolin, a-p-Bromnitrochinolin, a-Nitro-δ-bromchinolin gut charakterisirte Jodmethylate.

In den Dinitroverbindungen des Chinolins entspricht der positive Charakter etwa dem der dihalogensubstituirten Mononitroverbindungen. Die Körper lösen sich in concentrirten Mineralsäuren zu Salzen, letztere werden aber durch Wasser glatt und vollständig zerlegt. Neben diesem positiven besitzen die Dinitroverbindungen zugleich negativen Charakter, indem sie von heissen Alkalien (mit intensiver Farbe) gelöst werden.

Amidochinoline.

Amidoderivate des Chinolins und seiner Halogensubstitutionsproducte sind in ziemlich grosser Anzahl erhalten worden. Die auf mannigfache Art dargestellten Verbindungen enthalten die substituirenden Amidogruppen theils im Benzol-, theils im Pyridinkern.

1. Die wichtigste Methode zur Darstellung amidirter Chinolinverbindungen beruht auf der Reduction der entsprechenden Nitroderivate. Die Operation wird in der üblichen Weise theils mit Zinnchlorür oder Zinn und alkoholischer oder concentrirter wässeriger Salzsäure, theils mit Eisen und Essigsäure oder mit alkoholischem Schwefelammonium ausgeführt. Bei Anwendung von Zinn und HCl vollzieht sich die Reduction zuweilen unter gleichzeitiger Chlorirung (Ber. 23, 3671).

2. Einige Oxychinoline sind durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak in Amidochinoline umgewandelt worden; β-Methoxychinolin reagirt bereits bei 180° unter Bildung von β-Amidochinolin (Ber. 14, 2573); p-Oxychinolin bei 270—280° unter Bildung von p-Amidochinolin (Ber. 21, 863); in analoger Weise wird aus Oxycinchen beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak bei 200—210° p-Amidolepidin erhalten (Ber. 23, 2671).

3. Die Skraup'sche Synthese führt bei ihrer Anwendung auf aromatische Diamine, gewöhnlich unter Reaction beider Amidogruppen zu Phenanthrolinen.

Die Synthese lässt sich daher im Allgemeinen zur Darstellung von Amidochinolinen nur dann anwenden, wenn eine der Amidogruppen durch Substitution der Reaction entzogen ist (beispielsweise bildet asymmetrisches Dimethyl-p-phenylendiamin $(CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2$ Dimethyl-p-amidochinolin) oder wenn die Orthostellungen zu einer der Amidogruppen substituirt sind.

Doch scheint unter gewissen, nicht näher studirten Verhältnissen, auch bei nicht substituirten Diaminen, die Stellung der Substituenten die Phenanthrolinbildung selbst dann zu verhindern, wenn beide Orthostellungen zu den Amidogruppen unbesetzt sind. So entsteht aus p-Xylylen-p-diamin

$$(CH_3 : NH_2 : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 5)$$

in Skraup'scher Synthese p-Amido-o-a-dimethylchinolin (Ber. 23, 1020).

4. Von den β- und δ-Halogenderivaten der Chinoline gelangt man zu substituirten Amidochinolinen, wenn die Verbindungen mit primären oder secundären Aminen erhitzt werden. Die Reaction verläuft unter Abspaltung von Halogenwasserstoff im Sinne der Formel:

$$C_9H_6NCl + NH_2R = C_9H_6N.NHR + HCl.$$

Ammoniak reagirt nur ausnahmsweise in diesem Sinne; z. B. entsteht aus δ-Chlor-γ-nitrochinaldin beim Erhitzen mit NH_3 auf 180—200° das entsprechende δ-Amido-γ-nitrochinaldin (Ber. 21, 1982).

Sehr leicht reagirt Anilin und seine Homologen und Substitutionsproducte. Die Reaction wird meist durch Erhitzen der Componenten auf eine den Siedepunkt des reagirenden Amins um etwa 10—20° überschreitende Temperatur ausgeführt (Ber. 18, 1532; Ann. 236, 103; Ber. 20, 953).

In ganz gleicher Weise reagiren β-Chlorchinolin und β-Chlorlepidin mit Phenylhydrazin.

Die beim directen Erhitzen der Componenten entstehenden Hydrazine $C_9H_6N.NH.NHC_6H_5$ und $CH_3.C_9H_5N.NH.NHC_6H_5$ spalten sich bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, das erstere bei 180° im Rohr, das letztere beim Kochen am Kühler unter Bildung von β-Amidochinolin bezw. -lepidin einerseits und Anilin anderseits (Ber. 24, 2819; 25, 2707).

Die Reaction entspricht der Gleichung:

$$C_9H_6N.NH.NHC_6H_5 + H_2 = C_9H_6N.NH_2 + NH_2C_6H_5.$$

5. p-Nitrosotetrahydrochinolin verwandelt sich beim Erhitzen auf 105° oder beim Kochen seines salzsauren Salzes mit Wasser in p-Amidochinolin. Die Reaction stellt sich empirisch als Wasserentziehung dar und wird durch die Bruttoformel ausgedrückt (Ber. 21, 863):

$$C_9H_{10}N.NO = C_9H_6N.NH_2 + H_2O.$$

γ-Amido-δ-oxychinaldin geht in Folge der Reactionsfähigkeit des in δ-Stellung befindlichen Hydroxyls beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig auf 180—210° in γ-Amidochinaldin über (Ber. 21, 1980).

Endlich ist im Sinne der Hofmann'schen Reaction zur Bildung primärer Amine aus Säureamiden Cinchoninsäureamid durch Kaliumhypobromit in δ-Amidochinolin verwandelt worden (R. X, 144).

Die Amidoverbindungen der Chinolinreihe sind mit Ausnahme des γ-Amidochinaldins feste krystallinische Körper. Die einfacher zusammengesetzten destilliren oder sublimiren unzersetzt und sind mit Wasserdämpfen flüchtig, die höheren Homologen und die mehrfach durch Halogene substituirten können meist nicht mehr ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Ihrem chemischen Charakter nach sind die nicht durch Halogene substituirten Amidochinoline starke Basen, welche zwei Reihen von Salzen, mit einem oder zwei Molecülen der Säuren bilden. Die einsäurigen Salze sind lebhaft gefärbt und in wässeriger und alkoholischer Lösung beständig, die zweisäurigen sind farblos und werden durch die erwähnten Lösungsmittel unter Bildung der einsäurigen Verbindungen zersetzt.

Mit den Halogenalkylen bilden die Amidochinoline Additionsproducte. — In den Halogenderivaten schwächt sich der positive Charakter der Basen ausserordentlich rasch ab. Die Verbindungen bilden zwar noch Salze, doch genügt zuweilen wie im o-Amido-chlor-p-toluchinolin (Ber. 23, 3672) schon der Eintritt eines Halogenatoms, um dieselben gegen Wasser unbeständig zu machen; die Salze der dihalogensubstituirten Amidochinoline scheinen stets durch Wasser, die der Trihalogenderivate bereits durch Alkohol zerlegt zu werden.

Die Amidogruppen des Benzolkerns zeigen die volle Reactionsfähigkeit, welche die aromatischen Amine auszeichnet. So führt sie salpetrige Säure in Diazoverbindungen über, welche durch Alkohol unter Elimination der stickstoffhaltigen Gruppen in freie Chinolinbasen, durch Kochen mit Wasser in Oxychinoline, durch Kupferbromür etc. in Halogenderivate, durch Kupfersulfat und Cyankalium in Cyanide, und durch Zinnchlorür in Hydrazine verwandelt werden.

Die Cyanide, welche auch aus den Chinolin-Sulfosäuren durch Destillation mit Cyankalium entstehen, können ihrerseits in normaler Weise in Chinolincarbonsäuren, Amidoxime etc. verwandelt werden.

o-Chinolinhydrazin $C_9H_6N.NH.NH_2$ vereinigt sich mit Brenztraubensäure zu dem Hydrazon $C_9H_6N.NH.N:C<^{CH_3}_{COOH}$, welches beim Kochen seiner salzsauren Lösung nach Art der Fischer'schen Indolsynthese o-Chinindol-β-carbonsäure bildet:

$$C_9H_6N.NH.N:C<^{CH_3}_{COOH} = NC_9H_5<^{CH}_{NH}>C.COOH + NH_3.$$

Behandelt man die Eisessiglösungen der vorher erwähnten Phenylhydrazone mit Eisenchlorid, so oxydiren sie sich zu rothen Azoverbindungen.

β-Chinolinphenylhydrazon bildet z. B. die Azoverbindung

$$C_9H_6N.N=N.C_6H_5.$$

Symmetrische Azoverbindungen bilden sich bei gemässigter Reduction von Nitrochinolinen. Beispielsweise geht a-Nitro-o-toluchinolin mit Eisen und Salzsäure in a-Azo-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.N=N.C_9H_5N.CH_3$ über. Als Nebenproduct entsteht die Azoxyverbindung (Ber. 23, 3677/78). Die Azoverbindungen sind lebhaft, die Azoxyderivate weniger intensiv gefärbt; ihr chemisches Verhalten entspricht ganz dem der gewöhnlichen aromatischen Azokörper.

Chinolinsulfosäuren.

Die Sulfosäuren der Chinolinbasen leiten sich von denselben durch Vertretung von Wasserstoffatomen des Benzolkerns durch einwerthige Sulfogruppen SO_3H ab. Sulfosäuren, in welchen die sauren Reste den Pyridinkern substituiren, sind nicht bekannt.

Zur Gewinnung der Verbindungen dienen zwei Methoden:

1. Die Umwandlung aromatischer Amidosulfosäuren durch anhaltendes Erhitzen mit einem Gemisch von Glycerin, concentrirter Schwefelsäure und Nitrobenzol, Nitrophenol oder einem andern Oxydationsmittel. Die Synthese ist ein völliges Analagon der gewöhnlichen Skraup'schen Chinolindarstellung und bietet weder in ihrer Ausführung noch in ihren Resultaten auffallende Eigenthümlichkeiten. Umlagerungen, wie sie bei der folgenden Methode häufig sind, treten hier nicht ein; als Product erscheint daher stets nur eine Säure. Beispielsweise bildet p-Amidobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure) glatt die erwartete p-Chinolinsulfosäure (Ber. 17, 192).

2. Die zweite häufiger angewendete Methode zur Darstellung sulfurirter Chinoline besteht in der Einwirkung von rauchender, seltner gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf die Chinolinbasen selbst.

Bei dieser Operation entsteht in den meisten Fällen ein Gemenge mehrerer Producte, deren relative Menge von der Temperatur und der Dauer der Einwirkung abhängig ist.

Anderseits erfahren eine Reihe von Sulfosäuren beim weiteren Erhitzen mit rauchender oder concentrirter Schwefelsäure Umlagerungen in beständigere stellungsisomere Producte.

Beispielsweise erhält man von den 4 bekannten Sulfosäuren des Chinolins die m-Verbindung beim Erhitzen der Base mit rauchender H_2SO_4 von 10—20 % Anhydridgehalt auf höchstens 125—130° (J. pr. (2) 37, 261); bei höherer Temperatur verschwindet diese Säure vollständig aus dem Reactionsgemisch, das jetzt ein Gemenge von o- und a-Chinolinsulfosäure enthält und zwar entstehen bei 250° etwa 4 Theile o- auf 1 Theil a-Säure, während bei höherer Temperatur (270°) und grösserem Anhydridgehalt in verstärktem Maasse a-Säure gebildet wird (Ber. 15, 683, 1979; 16, 721).

In ähnlicher Weise bildet sich o-Chinolinsulfosäure aus Chinolin und Vitriolöl bei 220—230°, während bei Temperaturen oberhalb 240° sowohl aus Chinolin wie auch (bei 300°) aus der o-Säure selbst p-Chinolinsulfosäure gebildet wird (M. 8, 577, 639, 641).

Chinaldin bildet beim Erhitzen mit 10 Theilen rauchender H_2SO_4 auf dem Wasserbade drei Sulfosäuren neben einander. Als Hauptproduct entsteht hier m-Chinaldinsulfosäure ($^2/_3$); etwa $^1/_3$ des Reactionsproductes besteht aus der o-Säure, während der geringe Rest durch Eintritt der Sulfogruppe in die p-Stellung des Chinaldins gebildet worden ist.

3. Beim weiteren Erhitzen des rohen, o- und a-Chinolinsulfosäure enthaltenden Reactionsgemisches des Chinolins mit rauchender H_2SO_4 auf 250° entstehen 2 Chinolindisulfosäuren (Ber. 19, 996; 20, 98).

4. Von halogensubstituirten Sulfosäuren sind nur Bromderivate bekannt. Die Verbindungen können aus Bromamidobenzolsulfosäuren nach Skraup (Ber. 20, 3086) und aus hydroxylsubstituirten Chinolinsulfosäuren durch PBr_5 gewonnen werden (J. pr. (2) 40, 444); sie entstehen ferner beim Bromiren der Ester der Chinolinsulfosäuren (die freie Sulfogruppe wird durch Brom verdrängt) (Ber. 19, 925; J. pr. (2) 37, 264), und beim Behandeln der bromirten Chinolinbasen mit rauchender Schwefelsäure. Hierbei scheint bei allen im Benzolkern substituirten Bromchinolinen die eintretende Sulfogruppe die o- resp. a-Stellung zu bevorzugen; die entsprechenden Verbindungen treten als Hauptproducte neben sehr geringen Mengen isomerer Körper auf.

δ-Bromchinolin bildet beim Erhitzen mit rauchender H_2SO_4 auf dem Wasserbade neben einander m- und a-δ-Bromchinolinsulfosäure, doch wird die erstere vorzugsweise bei kurzem Erwärmen der Componenten gebildet und verschwindet bei weiterem Erhitzen mehr und mehr; nach 6—8stündigem Erhitzen bildet die a-Säure das einzige Reactionsproduct.

Aus β-Bromchinolin hat bisher nur eine Sulfosäure erhalten werden können.

Die Chinolinsulfosäuren sind meist krystallinische, in Wasser gewöhnlich schwer, in Alkohol mit wenigen Ausnahmen fast unlösliche Verbindungen. Der stark negative Charakter der Sulfogruppe verdeckt die basischen Eigenschaften des Chinolinkerns vollständig. Die Körper verhalten sich wie starke Säuren, welche mit Basen gut charakterisirte, meist krystallinische Salze bilden.

Die verschiedene Löslichkeit der Baryt- und Kalksalze ermöglicht in den meisten Fällen die Trennung der neben einander gebildeten Isomeren. Mit Halogenalkylen verbinden sich die Säuren nicht. Ihre Silbersalze reagiren mit Alkyljodiden unter Bildung von betainartigen, den erwarteten Estern isomeren Verbindungen (Claus, Happ Ber. 18, 366, 1308).

Nur o-Chinolinsulfosäure und die halogensubstituirten Chinolinsulfosäuren bilden wahre Ester.

Beim Schmelzen der Alkalisalze der Säuren wird die Sulfogruppe durch Hydroxyl unter Bildung von Oxychinolinen, bei der Destillation mit CNK durch die Cyangruppe unter Bildung von Nitrilen ersetzt, aus denen Chinolincarbonsäuren erhalten werden können.

β-Chlorchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}Cl\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Carbostyril mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 130—140° (Friedländer, Ostermaier Ber. 15, 333). Lange Nadeln. Schmp. 37—38°. Sdp. 266—267°. Mit Wasserdampf flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Das Platindoppelsalz $(C_9H_6NBr.HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt mit $2H_2O$ in Nadeln

β-Bromchinolin C_9H_6NBr. Beim Erhitzen von Carbostyril mit PBr_5 im CO_2-Strom auf 120—130° (Claus, Pollitz J. pr. (2) 41, 41). Farblose Nadeln. Schmp. 48 bis 49°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

β-Jodchinolin C_9H_6NJ. Beim Erhitzen von β-Chlorchinolin mit HJ und rothem Phosphor auf 140—150° (Friedländer, Weinberg Ber. 18, 1531). Nädelchen. Schmp. 52—53°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

δ-Bromchinolin C_9H_6NBr. Beim Erhitzen einer Lösung von Chinolinsalz mit Brom auf 180° (neben Di- und Tribromchinolin) (La Coste Ber. 14, 915) und beim Erhitzen des Dibromadditionsproducts von HBr-Chinolin oder Chinolinpropylbromid (Claus, Collischonn Ber. 19, 2763). Gelbliches, in niederer Temperatur erstarrendes (Schmp. 12—13°) Oel. Sdp. 274—276°. Das Platindoppelsalz $(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen orangerothen Nadeln.

Chlorchinolin C_9H_6NCl (dem Kynurin entsprechend). Entsteht beim Erwärmen von Kynurin mit PCl_5 und $POCl_3$ (Kretschny M. 2, 77, vgl. Skraup M. 10, 726). Schmp. 34°. In Wasser löslich. Verflüchtigt sich mit Alkoholdampf.

o-Bromchinolin C_9H_6NBr. Beim Erhitzen von o-Bromanilin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Claus, Tornier Ber 20, 2877). Oel. Sdp. 300—304°. Das HCl-Salz schmilzt unter Zersetzung bei 166°.

m-Chlorchinolin C_9H_6NCl. Entsteht neben a-Chlorchinolin aus m-Chloranilin, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (La Coste Ber. 17, 926; 18, 2941). In der Kälte erstarrendes Oel. Sdp. 257°. Das Dichromat schmilzt bei 109°.

m-Bromchinolin C_9H_6NBr. Entsteht neben a-Bromchinolin aus m-Bromanilin, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Claus, Tornier Ber. 20, 2881; Claus, Vis J. pr. (2) 38, 388). Nadeln. Schmp. 34°. Sdp. 290°. Das HCl-Salz schmilzt unter Zersetzung bei 213°.

p-Chlorchinolin C_9H_6NCl. Aus p-Chloranilin, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (La Coste Ber. 15, 559). Oel. Sdp. 259°.

p-Bromchinolin C_9H_6NBr. Aus p-Bromanilin, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (La Coste Ber. 15, 558). Erstarrt in der Kälte. Schmp. 24°. Sdp. 284°

(La Coste, Sorger Ann. 230, 11). Schmp. 18—19°. Sdp. 278° (Claus, Tornier Ber. 20, 2874).

a-Chlorchinolin C_9H_6NCl. Aus m-Chloranilin etc. (La Coste Ber. 17, 926; 18, 2941); aus a-Amidochinolin durch Diazotiren etc. (Freydl M. 8, 582). Feine Nadeln oder dicke Prismen. Schmp. 31—32°. Sdp. 267—268°. Das Dichromat schmilzt bei 165° (L. C.), 120° (F.).

a-Bromchinolin C_9H_6NBr. Aus m-Bromanilin etc. (Claus, Tornier Ber. 20, 2879; Claus, Vis J. pr. (2) 38, 388). Lange Nadeln. Schmp. 52° (J. pr. (2) 40, 384). Sdp. 280°. Mit Wasserdampf flüchtig. Das HCl-Salz schmilzt unter Zersetzung bei 225°.

Jodchinolin C_9H_6NJ. Beim Erhitzen von Chinolin mit Jod, concentrirter KJ-Lösung und HgO auf 160—170° (La Coste Ber. 18, 781). Nadeln oder Prismen. Schmp. 62—63°. Siedet unter theilweiser Zersetzung oberhalb 300°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol und Ligroïn, wenig in Wasser.

γ-Chlorchinaldin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CCl\\ N=\overset{|}{C}CH_3\end{matrix}$. Beim Kochen einer Lösung von Methylketol in Natriumäthylat mit $CHCl_3$ (Magnanini Ber. 20, 2609, vgl. Ber. 21, 1942); beim Erhitzen eines Gemenges von HCl-Anilin mit Butylchloralhydrat, $ZnCl_2$ und Salzsäure auf 160—180° (Busch, Königs Ber. 24, 3963). Feine Nadeln. Schmp. 71—72°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

γ-Bromchinaldin $CH_3.C_9H_5NBr$. Aus Methylketol, Natriumäthylat und Bromoform (Magnanini Ber. 20, 2610). Nadeln oder Prismen. Schmp. 78°.

δ-Chlorchinaldin $CH_3.C_9H_5NCl$. Beim Erhitzen von δ-Oxychinaldin mit $POCl_3$ auf 130—140° (Conrad, Limpach Ber. 20, 952). Schmp. 42—43°. Siedet in ganz trockenem Zustande unzersetzt bei 270°.

Tetrabromid $CH_3.C_9H_5NCl.Br_4$. Orangefarben. Unlöslich in H_2O.

Farbstoff $C_{30}H_{22}N_3Cl$. Das HCl-Salz entsteht beim Erhitzen von feuchtem δ-Chlorchinaldin (Conrad, Limpach Ber. 20, 957). Die freie Base bräunt sich bei 210°, schmilzt gegen 220°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Jodchinaldin $CH_3.C_9H_5NJ$. Beim Erhitzen von Chinaldin mit Jod, concentrirter KJ-Lösung und HgO (La Coste Ber. 18, 785). Kleine Nadeln. Schmp. 73—74°.

γ-(?)-Chlorlepidin $CH_3.C_9H_5NCl$. Beim Erhitzen von Skatol in Natriumäthylatlösung mit $CHCl_3$ (Magnanini Ber. 20, 2612) Feine Nadeln. Schmp. 54—55°.

γ-(?)-Bromlepidin $CH_3.C_9H_5NBr$. Aus Skatol, Natriumäthylatlösung und $CHBr_3$ (Magnanini Ber. 20, 2613). Schmp. 58,5—59,5°. Das Pikrat schmilzt bei 214—215°.

Chlorepidin $CH_3.C_9H_4NCl$. Beim Erhitzen von Oxylepidin mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 136—140° (Knorr Ann. 236, 98). Feine Nadeln. Schmp. 59°. Sdp. 296° (corr.). Mit Wasserdampf flüchtig. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

p-Brom-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_5NBr$. Beim Erhitzen von m-Brom-o-toluidin mit Glycerin, Nitrophenol und H_2SO_4 (Alt Ann. 252, 322). Nadeln. Schmp. 59°. Sdp. 289—290°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Chlor-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_5NCl$ Beim Kochen von p-Chlor-m-toluidin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Gattermann, Kaiser Ber. 18, 2603). Nadeln. Schmp. 49°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

β-Chlor-γ-äthylchinolin $C_2H_5.C_9H_5NCl$. Beim Erhitzen von Aethylhydrocarbostyril mit PCl_5 und $POCl_3$ (Baeyer, Jackson Ber. 13, 120). Krystallinisch. Schmp. 72—73°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

β-Chlor-m-isopropyl(cumo)chinolin $C_3H_7.C_9H_5NCl$. Beim Erhitzen von β-Oxy-m-isopropylchinolin mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 130—140° (Widmann Ber. 19, 265). Flüssig. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

β-Chlor-γ-δ-dimethylchinolin $(CH_3)_2C_9H_4NCl$. Beim Erhitzen von β-Oxy-γ-δ-dimethylchinolin mit PCl_5 auf 180° (Knorr Ann. 245, 360). Krystalle. Schmp. 131°.

δ-Chlor-o-p-dimethylchinaldin $(CH_3)_2C_9H_3NCl$. Beim Erhitzen von δ-Oxy-o-p-dimethylchinaldin mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 130° (Conrad, Limpach Ber. 21, 527).

Prismen. Schmp. 114°. Sdp. 297—298°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

β-γ-Dichlorchinolin $C_9H_4\begin{matrix}CH{=}CCl\\ N{=}\dot{C}Cl\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Hydrocarbostyril mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 140° (Baeyer Ber. 12, 1320). Krystalle. Schmp. 104—105°. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

β-δ-Dichlorchinolin $C_9H_5NCl_2$. Beim Erhitzen von δ-Chlorcarbostyril mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 140° und beim Behandeln von δ-Oxycarbostyril mit PCl_5 (Baeyer, Bloem Ber. 15, 2150). Krystalle. Schmp. 67°. Mit Wasserdampf flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

β-δ-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Behandeln von δ-Bromcarbostyril mit PBr_5 (Decker J. pr. (2) 45, 50). Derbe Prismen. Schmp. 97°. Sublimirt unzersetzt. In organischen Solventien leicht löslich.

a-δ-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Behandeln von a-Amido-δ-bromchinolin mit salpetriger Säure und Kupferbromür (Claus, Decker J. pr. (2) 39, 312) und beim Erhitzen des Dibromids des HBr-a-Bromchinolins (Claus, Tornier Ber. 20, 2882). Dünne weisse, perlmutterglänzende Nadeln. Schmp. 85—86°. Sublimirt leicht. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

m-β-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Erhitzen von m-Bromcarbostyril mit PBr_5 auf 130—140° (Welter J. pr. (2) 43, 506). Farblose Nadeln oder Tafeln. Schmp. 134° Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

p-β-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Aus p-Bromcarbostyril durch PBr_5 bei 100° (Welter J. pr. (2) 43, 499). Weisse Blättchen. Schmp. 166—167°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und HCl.

a-β-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Aus a-Bromcarbostyril durch PBr_5 bei 100° (Welter J. pr. (2) 43, 503). Kleine Nadeln. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol.

o-δ-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Erhitzen des Dibromids von HBr-o-Bromchinolin oder von HBr-o-Nitrochinolin (Claus, Welter J. pr. (2) 42, 233, 237). Seideglänzende Nadeln. Schmp. 101—102°. Sublimirt unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

m-δ-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Erhitzen des Dibromids von HBr-m-Bromchinolin (Claus Decker J. pr. (2) 39, 393). Farblose Rhomboëder oder Prismen. Schmp. 126—127°. Sublimirt unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdampf.

p-δ-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Entsteht neben β-Bromchinolin und Tribromchinolin beim Erhitzen von Chinolinsalzlösung mit Brom auf 180° (La Coste Ber. 14, 917); beim Eintragen von Brom in die wässerige Lösung von p-Chinolinsulfosäure (Claus, Küttner Ber. 19, 2885); beim Erhitzen des Dibromids von HBr-p-Bromchinolin auf 200° (Claus, Tornier Ber. 20, 2877; Claus, Welter J. pr. (2) 40, 389); beim Bromiren von δ-Bromchinolin (Claus, Welter J. pr. (2) 40, 388); und als Nebenproduct aus dem Dibromid des HBr-δ-Bromchinolins bei 200° (Claus, Welter J. pr. (2) 42, 246). Lange Nadeln. Schmp. 130° (Cl., W.). Sublimirt und destillirt unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

o-m-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Behandeln von o-Amido-m-bromchinolin mit salpetriger Säure und Kupferbromür (Claus, Vis J. pr. (2) 40, 383). Weisse Nadeln. Schmp. 112°.

o-p-Dichlorchinolin $C_9H_5NCl_2$. Beim Erhitzen von m-Dichloranilin mit Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (La Coste Ber. 15, 561). Feine Nadeln. Schmp. 103 bis 104°. Löslich in Alkohol.

o-p-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Erhitzen von o-p-Dibromanilin mit Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (La Coste Ber. 15, 559) oder Pikrinsäure (Claus, Geisler J. pr. (2) 40, 378). Nadeln. Schmp. 100—101°. Verflüchtigt sich unzersetzt.

o-a-Dichlorchinolin $C_9H_5NCl_2$. Beim Erhitzen von p-Dichloranilin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (La Coste Ber. 15, 561). Nadeln oder Tafeln. Schmp. 92—93°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Alkohol und Aether.

o-a-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Erhitzen von p-Dibromanilin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Metzger Ber. 17, 187, vgl. Claus, Geisler J. pr. (2) 40, 376). Farblose Nadeln. Schmp. 127—128°. Destillirt unzersetzt. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc.

m-p-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Entsteht neben p-a-Dibromchinolin beim Erhitzen von m-p-Dibromanilin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Claus, Geisler J. pr. (2) 40, 380). Prismen. Schmp. 95°.

m-a-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Behandeln von symmetrischem Dibromanilin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Claus, Geisler J. pr. (2) 40, 379). Weisse Nadeln. Schmp. 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ etc., schwerer in Wasser.

p-a-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Entsteht neben m-p-Dibromchinolin aus m-p-Dibromanilin nach Skraup (Claus, Geisler J. pr. (2) 40, 381) und beim Behandeln von p-Amido-a-bromchinolin mit salpetriger Säure und Kupferbromür (Claus, Vis J. pr. (2) 40, 386). Feine Nadeln. Schmp. 124°. Löslich in Aether.

o-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Erhitzen von HBr-o-Bromchinolindibromid auf 200° (Claus, Tornier Ber. 20, 2878). Glänzende Nadeln. Schmp. 90°. Sublimirt.

m-Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Erhitzen von HBr-m-Bromchinolindibromid auf 200° (Claus, Tornier Ber. 20, 2880). Nadeln. Schmp 119°.

Dibromchinolin $C_9H_5NBr_2$. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung von m-Chinolinsulfosäure mit Brom (Claus J. pr. (2) 37, 264). Nadeln. Schmp. 255°. Sublimirt.

Dichlorchinaldin $CH_3.C_9H_4NCl_2$. Beim Erwärmen von Dichlor-o-amidobenzaldehyd mit Aceton und NaOH (Gnehm Ber. 17, 755). Schmp. 46°. Sdp. 300°.

Dibrommethyläthyl-p-toluchinolin $\frac{(CH_3)_2}{C_2H_5}>C_9H_2NBr_2$. Beim Behandeln der CS_2-Lösung von Methyläthyl-p-toluchinolin mit Brom und Erhitzen des Products auf 100° (Harz Ber. 18, 3388). Nadeln. Schmp. 143—144°. Löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn.

o-p-δ-Tribromchinolin $C_9H_4NBr_3$. Beim Bromiren von δ-Bromchinolin, vorzugsweise beim Erhitzen des Dibromids des HBr-Salzes (Claus, Tornier Ber. 20, 2874, vgl. Claus, Welter J. pr. (2) 40, 388; 42, 239), beim Erhitzen von HBr-o-p-Dibromchinolindibromid auf 185° (Claus, Heermann J. pr. (2) 42, 328); beim Bromiren von Chinolin-o- und p-sulfosäure und von Chinolin-p-brom-o-sulfosäure (Claus, Heermann J. pr. (2) 42, 331, vgl. Claus, Küttner Ber. 19, 2885); bei directer Einwirkung von Brom auf Tetrahydrochinolin (Liubawin Ann 155, 318, vgl. Cl., H. J. pr. (2) 42, 334) und beim Bromiren von Hydrochinolin-o-sulfosäure (Claus, Günther J. pr. (2) 42, 234). Seideglänzende Nadeln. Schmp. 169—170°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und heissem Alkohol.

Tribromchinolin $C_9H_4NBr_3$. Beim Behandeln von Bromchinolin-o-sulfosäure mit Brom (Claus J. pr. (2) 37, 268). Gelbe glänzende Prismen. Schmp. 205°. Enthält vielleicht o-p-δ-Tribromchinolin (vgl. J. pr. (2) 42, 333).

o-a-δ-Tribromchinolin $C_9H_4NBr_3$. Beim Erhitzen von HBr-o-a-Dibromchinolindibromid auf 200° (Claus, Heermann J. pr (2) 42, 335); beim Behandeln der wässerigen Lösung von a-Bromchinolin-o-sulfosäure mit Brom (Cl., H. J. pr. (2) 42, 339). Krystallpulver oder glänzende Nadeln. Schmp. 168° (aus dem Platindoppelsalz; die nur durch Krystallisiren gereinigte Substanz schmilzt meist bei 166°). Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwerer in Aether und Ligroïn.

Trichlorchinolin $C_9H_4NCl_3$. Beim Behandeln von Dichlorcarbostyril mit PCl_5 (Friedländer, Weinberg Ber. 15, 1425). Feine Nadeln. Schmp. 160,5°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Trichlorchinolin $C_9H_4NCl_3$. Beim Behandeln einer Lösung von Malonanilsäure mit PCl_5 (Rügheimer Ber. 17, 737). Lange Nadeln. Schmp. 107,5°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Benzol und Ligroïn, schwerer in Alkohol.

Tribromchinolin $C_9H_4NBr_3$. Entsteht neben β-δ-Dibromchinolin beim Behandeln von δ-Bromcarbostyril mit PBr_5 (Decker J. pr. (2) 45, 55). Lange Nadeln. Schmp. 174°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Alkohol.

Tribromchinolin $C_9H_4NBr_3$. Beim Behandeln von Amido-o-a-dibromchinolin mit salpetriger Säure und Kupferbromür (Claus, Geisler J. pr. (2) 40, 377). Glänzende farblose Nadeln. Schmp. 174°.

Tribromchinolin $C_9H_4NBr_3$. Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf die erwärmte wässerige Lösung von β-Bromchinolinsulfosäure (Claus, Pollitz J. pr. (2) 41,47). Farblose, glänzende Nadeln. Schmp. 247—248°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in Eisessig.

Tribromchinolin $C_9H_4NBr_3$. Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von m-Chinolinsulfosäure mit Brom (Claus J. pr. (2) 37, 264). Feine Nadeln. Schmp. 199°.

Trichlorchinaldin $CH_3.C_9H_3NCl_3$. Entsteht neben Chlorchinaldin beim Erhitzen von δ-Oxychinaldin mit PCl_5 auf 140° (Conrad, Limpach Ber. 21, 1983). Nadeln. Schmp. 102°. Löslich in Alkohol.

Trichlor-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_3NCl_3$. Beim Erhitzen von Dichloroxy-o-toluchinolin mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 125° und beim Behandeln von saurem malonsaurem o-Toluidin mit PCl_5 (Rügheimer, Hoffmann Ber. 18, 2985). Lange Nadeln. Schmp. 111—112,5°. Mit Wasserdampf flüchtig.

Trichlor-p-toluchinolin $CH_3.C_9H_3NCl_3$. Beim Behandeln von Malon-p-toluidsäure oder von saurem malonsaurem p-Toluidin mit PCl_5 (Rügheimer, Hoffmann Ber. 17, 740; 18, 2979). Lange Nadeln. Schmp. 134°. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

o-p-a-δ-Tetrabromchinolin $C_9H_3NBr_4$. Bei der Einwirkung von Brom auf δ-Bromchinolin (Claus, Welter J. pr. (2) 42, 246), beim Behandeln von 1 Mol. a-Bromchinolin-o-sulfosäure mit 3 Mol. Br; und aus Amido-o-p-δ-Tribromchinolin durch salpetrige Säure und Kupferbromür (Claus, Heermann J. pr. (2) 42, 340). Weisse Nadeln. Schmp. 197—198°. Sublimirt unzersetzt. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Tetrabromchinolin $C_9H_3NBr_4$. Beim Behandeln einer CS_2-Lösung von Chinolin mit Br in CS_2 (Claus, Istel Ber. 15, 820). Seideglänzende Nadeln. Schmp. 119°. Sublimirt in Nadeln. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

Tetrabromchinolin $C_9H_3NBr_4$. Beim Erhitzen von Chinolin mit Brom und Wasser auf 150° (Linbawin J. russ. ch. Ges. 18, 434). Seideglänzende Fasern. Schmp. 207°.

Tetrachlordispolin $C_{11}H_7NCl_4$. Bildet sich neben Hexachlorhydrocinchonin beim Einleiten von Chlor in die salzsaure Lösung von Hydrocinchonin (Zorn J. pr. (2) 8, 303). Feine Nadeln. Schmp. 135°. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Hexabromchinolin C_9HNBr_6. Beim Erhitzen von Chinolsäure mit Brom und Wasser auf 100 bis succesive 180° (Weidel Ann. 173, 95). Nadeln. Schmp. 88—90°.

---

o-Nitrochinolin $C_9H_6N.NO_2$. Beim gelinden Erwärmen von Chinolin mit einer Mischung von rauchender HNO_3 und concentrirter H_2SO_4 (Königs Ber. 12, 449); beim Erhitzen von o-Chinolinsulfosäure mit rauchender HNO_3 auf 160° (Claus, Küttner Ber. 19, 2887); aus o-Nitranilin, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (La Coste Ber. 16, 673), beim Erhitzen von o-Nitrometazimmtaldehyd mit alkoholischem NH_3 auf 130—140° (Miller, Kinkelin Ber. 21, 1716). Lange Spiesse oder gelbe Prismen. Schmp. 88—90° (K. Ber. 14, 99), 91—92° (M., K.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, leicht in Benzol.

m-Nitrochinolin $C_9H_6N.NO_2$. Aus m-Nitranilin, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Claus, Stiebel Ber. 20, 3095). Dünne Nadeln. Schmp. 134,5°. Löslich in Wasser.

p-Nitrochinolin $C_9H_6N.NO_2 + H_2O$. Aus p-Nitranilin, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (La Coste Ber. 16, 669). Feine Nadeln. Schmp. 140—142°. Sublimirt unzersetzt. Verliert leicht das Krystallwasser. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Ligroin, leicht in Benzol.

a-Nitrochinolin $C_9H_6N.NO_2 + xH_2O$. Bildet sich neben o-Nitrochinolin beim 15stündigen Erwärmen von Chinolin mit einem Gemenge von rauchender HNO_3 und concentrirter H_2SO_4 (Claus, Kramer Ber. 18, 1949). Feine Nadeln. Ver-

liert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schmilzt wasserfrei bei 72°. Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

o-Nitrochinaldin $CH_3.C_9H_5N.NO_2$. Beim Eintragen von Chinaldinnitrat in H_2SO_4 (neben m-Nitrochinaldin) und aus o-Nitranilin durch Paraldehyd und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 1700; Gerdeissen Ber. 22, 245). Nadeln. Schmp. 137°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

m-Nitrochinaldin $CH_3.C_9H_5N.NO_2$. Entsteht neben der o-Verbindung beim Nitriren von Chinaldin und aus m-Nitranilin, Paraldehyd und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 1702). Feine Nadeln. Schmp. 82°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

o-Nitrolepidin $CH_3.C_9H_5N.NO_2$. Beim Nitriren von Lepidin (Busch, Königs Ber. 23, 2687). Fast farblose Blättchen. Schmp. 126—127°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Nitro-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.NO_2$. Aus Nitro-o-toluidin, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Lellmann, Ziemssen Ber. 24, 2116) Krystallwarzen. Schmp. 129°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

a-Nitro-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.NO_2$. Aus o-Toluchinolin durch Salpeter-Schwefelsäure und aus p-Nitro-o-toluidin nach Skraup (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3673). Hellgelbe Nadeln. Schmp. 93°. Wenig löslich in Wasser.

o-Nitro-p-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.NO_2$. Aus Nitro-p-toluidin, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3669). Hellgelbe Nadeln. Schmp. 122°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

a-Nitro-p-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.NO_2$. Beim Behandeln von p-Toluchinolin mit Salpeter-Schwefelsäure (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3655) und aus Nitro-p-toluidin ($NH_2:NO_2:CH_3 = 1:3:4$), Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (N., T. Ber. 23, 3668). Hellgelbe Nadeln. Schmp. 116—117°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

a-Nitro-o-m-dimethylchinolin $(CH_3)_2C_9H_4N.NO_2$. Beim Nitriren von m-Xylochinolin und aus m-Nitroxylidin ($NH_2:CH_3:CH_3:NO_2 = 1:2:4:5$), Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3681). Lange gelbliche Nadeln. Schmp. 107—108°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

m-Nitro-β-hexyl-γ-amylchinolin $\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_6H_{13} \end{matrix}\!\!>\!C_9H_4N.NO_2$. Beim Erhitzen von HCl-m-Nitranilin mit Oenanthol und Alkohol (Gerdeissen Ber. 24, 1737). Weisse verfilzte Nädelchen. Schmp. 53°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Nitro-o-p-dimethylchinaldin $(CH_3)_2C_9H_3N.NO_2$. Beim Eintragen von Dimethylchinaldin in abgekühlte Salpeter-Schwefelsäure (Panajotow Ber. 20, 35). Lange Nadeln. Schmp. 92°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$.

Nitro-γ-Methyl-β-äthyl-p-toluchinolin $\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C_9H_3N.NO_2$. Beim Eintragen von Methyläthyl-p-toluchinolin in Salpeter-Schwefelsäure (Harz Ber. 18, 3391). Dicke Nadeln. Schmp. 109°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Aether.

Nitro-β-äthyl-γ-o-p-trimethylchinolin $\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C_9H_2N.NO_2$. Beim Eintragen von β-Aethyl-γ-o-p-trimethylchinolin in Salpeter-Schwefelsäure (Waldbott Inaug.-Diss. München 1889). Nadeln. Schmp. 90°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, Benzol und Ligroïn.

o-p-Dinitrochinolin $C_9H_5N(NO_2)_2$. Aus m-Dinitranilin, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (La Coste Ber. 15, 561). Feine braune Nadeln. Schmp. 149—159°.

Sog. α-Dinitrochinolin $C_9H_5N(NO_2)_2$. Entsteht neben a- und o-Nitrochinolin und β-Dinitrochinolin (aus letzterem) beim 12—15stündigen Erhitzen von Chinolin mit Salpeter-Schwefelsäure (Claus, Kramer Ber. 18, 1246). Feine Nädelchen. Schmp. 182—183°. Schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol, leichter in siedendem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Sog. β-Dinitrochinolin $C_9H_5N(NO_2)_2$. Entsteht neben α-Dinitrochinolin beim Erhitzen von Chinolin mit Salpeter-Schwefelsäure (Claus, Kramer Ber. 18, 1244). Mikroskopische Nadeln. Schmp. 133—134°. Sublimirt unter theilweiser Zer-

setzung. Ziemlich schwer (leichter als die α-Verbindung) löslich in kochendem Wasser, wenig in Aether und Benzol, leicht in heissem Alkohol und $CHCl_3$.

Dinitro-β-äthyl-γ-o-p-trimethylchinolin $\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C_9HN.(NO_2)_2$. Beim energischen Nitriren von Aethyl-trimethylchinolin (Waldbott Inaug.-Diss. München 1889). Weisse Blättchen. Schmp. 152,5°.

m-Clor-nitrochinolin $C_9H_5N(NO_2)Cl$. 2 Isomere:

α) Entsteht neben der β-Verbindung beim Eintragen von m-Clorchinolin in Salpeter-Schwefelsäure (La Coste, Bodewig Ber. 17, 927; 18, 2941). Lange Nadeln. Schmp. 185—186°. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol.

β) Entsteht neben der α-Verbindung (La Coste, Bodewig Ber. 17, 927; 18, 2941). Schmp. 123°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

o-Nitro-δ-bromchinolin $C_9H_5N(NO_2)Br$. Entsteht neben der a-δ-Verbindung beim Behandeln von δ-Bromchinolin mit Salpeter-Schwefelsäure (Claus, Decker J. pr. (2) 39, 302). Farblose Nadeln. Schmp. 124°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

a-Nitro-δ-bromchinolin $C_9H_5N(NO_2)Br$ (Claus Decker). Farblose biegsame Nädelchen. Schmp 136—137°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 320—330°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und heissem Alkohol, schwer in kaltem. — Das von La Coste beschriebene β-Bromnitrochinolin (Ber. 15, 1918) stellt wahrscheinlich ein Gemenge der Isomeren dar (J. pr. (2) 39, 302).

Nitro-m-bromchinoline $C_9H_5N(NO_2)Br$. 2 Isomere:

α) Entsteht neben der β-Verbindung beim Eintragen von m-Bromchinolin in Salpeter-Schwefelsäure (Claus, Vis J. pr. (2) 38, 389). Grosse Säulen. Schmp. 192°.

β) (Claus, Vis) Nadeln. Schmp. 142°.

a-Nitro-p-bromchinolin $C_9H_5N(NO_2)Br$. Beim Eintragen von p-Bromchinolin in Salpeter-Schwefelsäure (La Coste Ber. 15, 1918, vgl. Claus, Zuschlag J. pr. (2) 40, 463). Farblose glänzende Nadeln. Schmp. 133° (La Coste), 130° (Cl., Z.). Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und in Aether.

p-Nitro-a-bromchinolin $C_9H_5N(NO_2)Br$. Entsteht als Hauptproduct beim Behandeln von a-Bromchinolin mit Salpeter-Schwefelsäure (Claus, Vis J. pr. (2) 38, 392, vgl. 40, 385). Dünne Nadeln. Schmp. 146°.

Nitro-a-bromchinolin $C_9H_5N(NO_2)Br$. Entsteht neben der p-a-Verbindung (Cl., V J. pr. (2) 38, 392). Kleine Nadeln. Schmp. 126°.

γ-Nitro-δ-chlorchinaldin $CH_3.C_9H_4N.(NO_2)Cl$. Beim Erhitzen von Nitro-δ-oxychinaldin mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 120° (Conrad, Limpach Ber. 21, 1981). Krystalle. Schmp. 93—94°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol.

Nitro-m-β-dibromchinolin $C_9H_4N.(NO_2)Br_2$ Beim Behandeln von m-β-Dibromchinolin mit Salpeter-Schwefelsäure (Welter J. pr. (2) 43, 502). Farblose kleine Nädelchen. Schmp. 180°. Wenig löslich in Wasser, schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$.

Nitro-o-δ-dibromchinolin $C_9H_4N(NO_2)Br_2$. Beim Behandeln von o-δ-Dibromchinolin mit Salpeter-Schwefelsäure (Claus, Welter J. pr. (2) 42, 236). Lange gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$.

a-Nitro-o-p-dibromchinolin $C_9H_4N(NO_2)Br_2$. Aus o-p-Dibromchinolin durch Salpeter-Schwefelsäure (Claus, Geissler J. pr. (2) 40, 378). Grünschimmernde Blättchen. Schmp. 162°.

Nitro-o-a-dibromchinolin $C_9H_4N(NO_2)Br_2$. Aus o-a-Dibromchinolin durch Salpeter-Schwefelsäure (Claus, Geissler J. pr. (2) 40, 376). Farblose Nadeln. Schmp. 155°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem, in Aether und $CHCl_3$.

Nitro-o-p-δ-tribromchinolin $C_9H_3N(NO_2)Br_3$. Aus o-p-δ-Tribromchinolin und Salpeter-Schwefelsäure entstehen 2 Isomere (Claus, Welter J. pr. (2) 42, 243):

a) Grün gefärbte sechsseitige Prismen. Schmp 215—216°. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$.

b) Kleine seideglänzende Nädelchen. Schmp. 195°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Nitro-o-a-δ-tribromchinolin $C_9H_3N(NO_2)Br_3$. Aus o-a-δ-Tribromchinolin durch Salpeter-Schwefelsäure (Claus, Heermann J. pr. (2) 42, 338). 2 Isomere:

a) Mikrokrystallinische graue Masse. Schmp. 157°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in siedendem Ligroïn.

b) Schmp. 197°. Löslich in Alkohol.

β-Amidochinolin $C_9H_6N.(NH_2)$. Beim Erhitzen von β-Phenylhydrazochinolin mit HJ und rothem Phosphor auf 180° (Ephraïm Ber. 24, 2819). Violette Krystalle. Schmp. 114°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

β-Phenylamidochinolin $C_9H_6N.NHC_6H_5$. Beim Erhitzen von β-Chlorchinolin mit Anilin auf 200° (Friedländer, Weinberg Ber. 18, 1532). Glänzende Blättchen. Schmp. 98°. Destillirt fast unzersetzt oberhalb 360°.

β-(p)-Bromphenylamidochinolin $C_9H_6N.NHC_6H_4Br$. Beim Erhitzen von β-Chlorchinolin mit p-Bromanilin auf 200° (Friedländer, Weinberg Ber. 18, 1533). Glänzende Schüppchen. Schmp. 146°. Löslich in Alkohol.

β-Chinolyldiphenylharnstoff $C_9H_6N.N(C_6H_5).CO.NHC_6H_5$. Beim Erhitzen von Carbostyril mit Phenylcyanat und Benzol auf 220° (Goldschmidt, Meissler Ber. 23, 277). Weisse Nadeln. Schmp 150°. Löslich in Benzol.

δ-Amidochinolin $C_9H_6N.NH_2$. Beim Behandeln von Cinchoninsäureamid mit Kaliumhypobromit (Hoogewerff, Dorp R. X, 144). Tafeln. Schmilzt wasserhaltig bei 70°, nach dem Trocknen oder aus Benzol krystallisirt bei 152—154°. Löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol, $CHCl_3$, Aether und heissem Benzol, schwer in CS_2 und Ligroïn.

o-Amidochinolin $C_9H_6N.NH_2$. Bei Behandeln von o-Nitrochinolin mit Sn und HCl (Königs Ber. 12, 450) und aus β-Methoxychinolin mit Chlorzinkammoniak bei 180° (Bedall. Fischer Ber. 14, 2573). Blättchen. Schmp. 66—67°. Mit Wasserdampf flüchtig (Ber. 18, 1245). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_9H_6N.NH.C_2H_3O$. Nadeln. Schmp. 102,5°. Löslich in Wasser (Kieritz, Arch. d. Pharm. 228, 362 ff.).

Phtalyl-o-amidochinolin $C_9H_6N.N(CO)_2C_6H_4$. Beim Erhitzen von o-Amidochinolin mit Phtalsäureanhydrid (Kieritz). Krystalle. Schmp. 227,5°. Löslich in Alkohol.

m-Amidochinolin $C_9H_6N.NH_2$. Aus m-Nitrochinolin durch $SnCl_2$ und HCl (Claus, Stiebel Ber. 20, 3096). Lange feine Nadeln. Schmp. 186°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Löslich in Alkohol.

p-Amidochinolin $C_9H_6N.NH_2$. Aus p-Nitrochinolin durch $SnCl_2$ und HCl (La Coste Ber. 16, 670); aus p-Oxychinolin durch Chlorzinkammoniak bei 270—280° und beim Kochen von p-Nitrosotetrahydrochinolin mit Wasser (Ziegler Ber. 21, 863, 867). Schmilzt wasserfrei bei 140°.

Dimethyl-p-amidochinolin $C_9H_6N.N(CH_3)_2$. Beim Erhitzen von as-p-Amidodimethylanilin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (La Coste Ber. 16, 672). Undeutliche Krystalle. Schmp. 54—56°. Schmp. 335°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

a-Amidochinolin $C_9H_6N.NH_2$. Beim Erhitzen von a-Oxychinolin mit Chlorzinkammoniak auf 300° und aus a-Nitrochinolin mit Sn und HCl (Riemerschmied Ber. 16, 725). Gelbliche Blättchen. Schmp. 109—110°. Sublimirt rasch erhitzt fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

δ-Phenylamidochinaldin $CH_3.C_9H_5N.NHC_6H_5$. Aus δ-Chlorchinaldin und Anilin bei 190° (Conrad, Limpach Ber. 20, 953). Prismen. Schmp. 150—151°. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol und siedendem Benzol.

γ-Amidochinaldin $CH_3.C_9H_5N.NH_2$. Beim Erhitzen von Amido-δ-oxychinaldin mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf 180—210° (Conrad, Eckhardt Ber. 21, 1980). Flüssig. Sdp. 270°.

o-Amidochinaldin $CH_3.C_9H_5N.NH_2$. Aus o-Nitrochinaldin durch $SnCl_2$ und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 1701). Lange Prismen. Schmp. 56°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heissem Ligroïn.

m-Amidochinaldin $CH_3 . C_9H_5N . NH_2 + H_2O$. Aus m-Nitrochinaldin mit $SnCl_2$ und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 1702; Gerdeissen Ber. 24, 246). Blättchen oder Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt wasserfrei bei 104—105°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Aether.

β-Amidolepidin $CH_3 . C_9H_5N . NH_2$. Beim Erhitzen von β-Chlorlepidin mit alkoholischem NH_3 auf 200—230° (Klotz Ann. 245, 382) und beim Kochen von β-Phenylhydrazolepidin mit HJ und Phosphor (Ephraïm Ber. 25, 2707). Krystallpulver. Schmp. 130—131°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

β-Phenylamidolepidin $CH_3 . C_9H_5N . NHC_6H_5$. Beim Erhitzen von β-Chlorlepidin mit Anilin (Knorr Ann. 236, 103). Wetzsteinförmige Blättchen. Schmp. 129—130°. Löslich in Alkohol.

β-Lepidylanthranil (?) $C_{17}H_{12}N_2O$. Beim Erwärmen von Chlorlepidin mit Anthranilsäure (Ephraïm Ber. 25, 2710). Krystalle. Schmp. 213°. Löslich in Benzol.

p-Amidolepidin $CH_3 . C_9H_5N . NH_2$. Beim Erhitzen von Oxycinchen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak (Königs Ber. 23, 2671) und von p-Oxylepidin mit Chlorzinkammoniak (Busch, Königs Ber. 23, 2685). Farblose Nadeln. Schmp. 168 bis 170°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether und heissem Wasser.

a-Amido-o-toluchinolin $CH_3 . C_9H_5N . NH_2$. Aus a-Nitro-o-toluchinolin mit Eisen und Essigsäure (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3674). Lange, gelbliche Nadeln. Schmp. 143°. Löslich in siedendem Wasser oder verdünntem Alkohol.

Acetylderivat $CH_3 . C_9H_5N . NHC_2H_3O$ (N. T. Ber. 23, 3675). Nadeln. Schmp. 187°. Löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

o-Amido-p-toluchinolin $CH_3 . C_9H_5N . NH_2$. Aus o-Nitro-p-toluchinolin durch alkoholisches Schwefelammonium (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3670). Feine Nadeln. Schmp. 62—64°. Sublimirt unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser.

Acetylderivat $CH_3 . C_9H_5N . NHC_2H_3O$ (N., T. Ber. 23, 3670). Grosse Blätter. Schmp. 91—92°. Löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

a-Amido-p-toluchinolin $CH_3 . C_9H_5N . NH_2$. Aus a-Nitro-p-toluchinolin durch Eisen und Essigsäure (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3657). Gelbliche Nadeln. Schmp. 145°. Ziemlich leicht löslich in siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Acetylderivat $CH_3 . C_9H_5N . NHC_2H_3O$ (Ber. 23, 3658). Weisse Nadeln. Schmp. 160°. Schwer löslich in Wasser.

a-Amido-o-m-xylochinolin $(CH_3)_2C_9H_4N . NH_2$. Aus a-Nitro-o-m-xylochinolin durch Eisen und Essigsäure (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3682). Lange, gelbliche Nadeln. Schmp. 91°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

Acetylderivat $(CH_3)_2C_9H_4N . NHC_2H_3O$. Weisse Tafeln. Schmp. 197—198°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und $CHCl_3$.

p-Amido-o-a-dimethylchinolin $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C_9H_4N . NH_2$. Beim Erhitzen von m-Xylylen-p-diamin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Marckwald Ber. 23, 1021). Gelbe Nadeln. Schmp. 175°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Acetylderivat $(CH_3)_2C_9H_4N . NHC_2H_3O$. Mikroskopische Nädelchen. Schmp. 212°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol.

Phenyldimethylchinolyl-thioharnstoff $CS\!<\!\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH . C_{11}H_{10}N \end{matrix}$. Aus Amidodimethylchinolin und Phenylsenföl (M. Ber. 23, 1025). Mikroskopische Prismen. Schmp. 157—159°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Amido-o-p-dimethylchinaldin $(CH_3)_2C_9H_3N . NH_2$. Aus Nitrodimethylchinaldin mit $SnCl_2$ und HCl (Panajotow Ber. 20, 36). Gelbe Blättchen. Löslich in Alkohol.

δ-Phenylamido-o-p-dimethylchinaldin $(CH_3)_2C_9H_3N . NHC_6H_5$. Beim Erhitzen von δ-Chlordimethylchinaldin mit Anilin auf 185° (Conrad, Limpach Ber. 21, 528). Säulen. Schmp. 150°. Löslich in Alkohol.

Amido-γ-methyl-β-äthyl-p-toluchinolin $\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>C_9H_3N.NH_2$. Aus Nitro-methyläthyl-p-toluchinolin mit $SnCl_2$ und HCl (Harz Ber. 18, 3392). Flache Nadeln. Schmp. 148—149°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn.

m-Amido-β-hexyl-γ-amylchinolin $\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_6H_{13}\end{matrix}\!\!>C_9H_4N.NH_2$. Aus Nitro-hexyl-amylchinolin durch Reduction (Gerdeissen Ber. 24, 1738). Weisse, verfilzte Krystallmasse. Schmp. 68—69°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

a-Amido-o-δ-dimethylchinaldin $(CH_3)_2C_9H_3N.NH_2$. Beim Erhitzen von m-Toluylendiamin mit Acetylaceton auf 100° und Erwärmen des Products mit H_2SO_4 (Combes, Compt. rend 108, 1255). Verfilzte Nadeln. Schmp. 191°.

Diamidochinolin α. $C_9H_5N(NH_2)_2$. Aus α-Dinitrochinolin durch $SnCl_2$ und HCl (Claus, Kramer Ber. 18, 1247). Dicke, gelbliche Nadeln. Schmp. 156°. Löslich in Aether, leicht in Alkohol.

Diamidochinolin β. $C_9H_5N(NH_2)_2$. Aus β-Dinitrochinolin mit $SnCl_2$ und HCl (Claus, Kramer Ber. 18, 1249). Nädelchen oder Blättchen. Schmp. 162—163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und Benzol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Ligroïn.

γ-δ-Diamidochinaldin $CH_3.C_9H_4N(NH_2)_2$. Aus Nitroamidochinaldin durch $SnCl_2$ und HCl (Conrad, Limpach Ber. 21, 1983).

a-Amido-δ-bromchinolin $C_9H_5NBr(NH_2) + {}^1/_2H_2O$. Aus a-Nitro-δ-bromchinolin durch $SnCl_2$ und HCl (Claus, Decker J. pr. (2) 39, 311). Gelbe Nädelchen. Schmp. 135°. Sublimirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ etc.

Acetylderivat $C_9H_5NBr(NHC_2H_3O)$. (Cl., D. J. pr. (2) 39, 311.) Weisse glänzende Nadeln. Schmp 212°.

o-Amido-m-bromchinolin $C_9H_5N.Br(NH_2)$. Aus o-Nitro-m-bromchinolin (Schmp. 192°) durch $SnCl_2$ und Salzsäure (Claus, Vis J. pr. (2) 38, 391; 40, 382). Kleine gelbliche Krystalle. Schmp. 62°. Etwas löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

p-Amido-a-bromchinolin $C_9H_5NBr(NH_2)$. Aus p-Nitro-a-bromchinolin durch $SnCl_2$ und HCl (Claus, Vis J. pr. (2) 40, 387). Kleine gelbliche Krystalle. Schmp. 105°. Ziemlich wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren.

a-Amido-p-bromchinolin $C_9H_5NBr(NH_2) + H_2O$. Aus a-Nitro-p-bromchinolin durch $SnCl_2$ und alkoholische Salzsäure (La Coste Ber. 15, 1920, vgl. Claus, Zuschlag J. pr. (2) 40, 463). Farblose dünne Nadeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schmilzt wasserfrei bei 164° (C.), 160° (Cl., Z.). Löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Acetylderivat $C_9H_5NBr(NHC_2H_3O)$. (La Coste Ber. 15, 1920.) Dünne Blättchen. Schmp. 104—105°.

o-Amido-a-Chlor-p-toluchinolin $CH_3.C_9H_4NCl(NH_2)$ (?). Aus o-Nitro-p-toluchinolin durch Zinn und Salzsäure (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3672). Seideglänzende Nadeln. Schmp. 129—130°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in organischen Solventien.

Acetylderivat $CH_3.C_9H_4N.Cl(NHC_2H_3O)$. Nadeln. Schmp. 136—137°. Löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

Amido-o-a-dibromchinolin $C_9H_4NBr_2(NH_2)$. Aus Nitro-o-a-dibromchinolin durch $SnCl_2$ und HCl (Claus, Geissler J. pr. (2) 40, 377). Farblose kleine Nadeln. Schmp. 165°. Mit Wasserdampf flüchtig.

Amido-o-p-δ-Tribomchinolin $C_9H_3NBr_3(NH_2)$. Aus Nitro-o-p-δ-Tribromchinolin (Schmp. 216°) durch $SnCl_2$ und alkoholische Salzsäure (Claus, Welter J. pr. (2) 42, 244). Gelbe Nädelchen. Schmp. 196°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

δ-Amido-γ-nitro-chinaldin $CH_3.C_9H_4N(NO_2)(NH_2)$. Beim Erhitzen von δ-Chlor-γ-nitrochinaldin mit Ammoniak auf 180—200° (Conrad, Limpach Ber. 21, 1982). Feine hellgelbe Nadeln. Schmp. 201°. Sublimirt. Löslich in Alkohol.

β-Phenylhydrazo-chinolin $C_9H_6N.NH.NHC_6H_5$. Beim Erhitzen von β-Chlorchinolin mit Phenylhydrazin (Ephraïm Ber. 24, 2818). Weisse Nadeln. Schmp. 191°.

Leicht löslich in $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

β-Phenylazochinolin $C_9H_6N.N:NC_6H_5$. Beim Behandeln der Eisessiglösung von β-Phenylhydrazochinolin mit Eisenchlorid (Ephraïm Ber. 24, 2819). Feine rothe Nadeln. Schmp. 93°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aether.

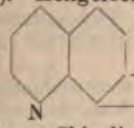
β-Phenylhydrazolepidin $CH_3.C_9H_5N.NH.NHC_6H_5$. Beim Erhitzen von β-Chlorlepidin mit Phenylhydrazin (Ephraïm Ber. 25, 2706). Gelbliche Nadeln. Schmp. 197°. Löslich in Alkohol.

β-Phenylazolepidin $CH_3.C_9H_5N.N:N.C_6H_5$. Beim Behandeln der Eisessiglösung der Hydrazoverbindung mit Eisenchlorid (ibid.). Orangerothe Nadeln. Schmp. 98°.

o-Chinolinhydrazin $C_9H_6N.NH.NH_2$. Beim Behandeln von o-Amidochinolin mit salpetriger Säure und $SnCl_2$ (Dufton Chem. Soc. 1891, 757). Feine gelbliche Nadeln. Schmp. 64°. Das HCl-Salz bildet dicke, gelbe glänzende Prismen.

Semicarbazid $C_9H_6N.NH.NH.CO.NH_2$. Beim Vermischen wässseriger Lösungen von o-Chinolinhydrazin und Kaliumcyanat (Dufton Chem. Soc. 1891, 758). Weisse glänzende Krystalle. Schmilzt bei 235° unter Zersetzung. Löslich in heissem Alkohol.

Brenztraubensäurehydrazon $C_9H_6N.NH.N:C<^{CH_3}_{COOH}$. Beim Vermischen wässeriger Lösungen von HCl-o-Chinolinhydrazin und Brenztraubensäure (Dufton Chem. Soc. 1891, 758). Hellgelber unlöslicher Niederschlag. Schmp. 174°.

o-Chinindol-β-carbonsäure  Beim kurzen Kochen der salzsauren Lösung von o-Chinolinbrenztraubensäurehydrazon (Dufton S. 759). Glänzende farblose Nadeln. Schmilzt bei 286° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

a-Azo-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.N:N.C_9H_5N.CH_3$. Beim Behandeln von a-Nitro-o-toluchinolin mit Eisenfeile und concentriter HCl (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3677). Orangefarbene Nadeln. Schmp. 260°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, leichter in Eisessig.

a-Azoxy-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.N<^{O}>N.C_9H_5N.CH_3$. Entsteht neben der Azoverbindung (N., T. Ber. 23, 3678). Gelbe, aus feinen Nadeln bestehende Gallerte. Schmp. 201°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig etc.

o-Cyanchinolin $C_9H_6N.CN$. Bei der Destillation von o-chinolinsulfosaurem Natrium mit CNK im Vacuum (Lellmann, Reusch Ber. 22, 1391). Weisse Nädelchen. Schmp. 84°.

m-Cyanchinolin $C_9H_6N.CN$. Beim Behandeln der Diazoverbindung des m-Amidochinolins mit Kupfersulfat und Cyankalium (Rist Ber. 23, 3485) und bei der Destillation von m-Chinolinsulfosäure mit CNK (Richard Ber. 23, 3489). Lange Nadeln. Krystallisirt mit Wasser. Schmp. 82°; schmilzt wasserfrei bei 104°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser.

p-Cyanchinolin $C_9H_6N.CN$. Bei der Destillation von p-chinolinsulfosaurem Kalium mit CNK (O. Fischer, Wittmack Ber. 17, 440). Sublimirt in farblosen Nadeln. Schmp. 135°. Löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Chinolin-p-methenylamidoxim $C_9H_6N.C<^{NOH}_{NH_2}$. Aus p-Cyanchinolin und Hydroxylamin (Biedermann Ber. 22, 2762). Nadeln. Schmp. 105°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol, $CHCl_3$ und heissem Wasser.

Aethyläther $C_9H_6N.C<^{N.OC_2H_5}_{NH_2}$. Aus dem Amidoxim durch Natriumalkoholat und Jodäthyl (Biedermann Ber. 22, 2763). Weisse Nadeln. Schmp. 85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser.

Chinolin p-methenylamidoximkohlensäureäthyläther $C_9H_6N.C<^{NO.CO_2C_2H_5}_{NH_2}$. Aus

dem Amidoxim durch Chlorkohlensäureäther (Ber. 22, 2764). Nadeln. Schmp. 97°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Chinolin-p-methenylimidoximcarbonyl $C_9H_6N.C\begin{matrix}NO\\NH\end{matrix}>CO$. Beim Kochen des Kohlensäureäthers mit KHO (Ber. 22, 2764). Weisse Nadeln. Schmp. 155°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol.

Acetylchinolinmethenylamidoxim $C_9H_6N.C\begin{matrix}N.OC_2H_3O\\NH_2\end{matrix}$. Aus dem Amidoxim durch Acetylchlorid (Ber. 22, 2765). Feine Nadeln. Schmp. 115°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Chinolin-p-methenylazoximäthenyl $C_9H_6N.C\begin{matrix}N.O\\N\end{matrix}C.CH_3$. Beim Digeriren der Acetylverbindung mit verdünnten Alkalien (Ber. 22, 2766). Feine Nadeln. Schmp. 175°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Chinolin-p-methenyluramidoxim $C_9H_6N.C\begin{matrix}N.OH\\NHCONH_2\end{matrix}$. Aus dem Amidoxim und Kaliumcyanat (ibid.). Weisse Nädelchen. Schmp. 164,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, in Alkohol, Aether und Benzol.

Chinolin-p-methenylazoximbenzenyl-p-carbonsäure $C_9H_6N.C\begin{matrix}N.O\\N\end{matrix}C.C_6H_4.COOH$. Aus Chinolin-p-methenylamidoxim und Phtalsäureanhydrid (Ber. 22, 2767). Weisse Nadeln. Schmp. 203°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in Wasser und Benzol.

a-Cyanchinolin $C_9H_6N.CN$. Beim Glühen von a-chinolinsulfosaurem oder (unter Umlagerung) von o-chinolinsulfosaurem Kali (bei normalem Druck) mit CNK (Bedall, Fischer Ber. 14, 2574; 15, 683, 1980); und aus a-Amidochinolin nach Sandmeyer (Freydl M. 8, 581). Glänzende Nadeln oder Prismen. Schmp. 87—88°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn.

Pseudo-chinolin-a-nitril $C_9H_6N.CN + 1^1/_2H_2O$. Beim Glühen von sog. m-Chinolin-a-sulfosaurem Natrium mit CNK (Lellmann, Lange Ber. 20, 1449; 21, 397). Nadeln. Schmp. 70°. Verwittert unter Verlust von $1H_2O$ und schmilzt dann bei 74,5°. Schmilzt wasserfrei bei 89°.

Chinolindinitril $C_9H_5N(CN)_2$. Beim Glühen von α-chinolindisulfosaurem Kali mit CNK (La Coste, Valeur Ber. 20, 99). Nadeln. Schmp. 220—222°. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether und Benzol, löslich in Alkohol, Alkalien und Säuren.

---

o-Chinolinsulfosäure $C_9H_6N.SO_3H$. Entsteht neben der a-Säure beim Erhitzen von Chinolin mit rauchender H_2SO_4 auf 170° (O. Fischer, Bedall Ber. 15, 683, 1979; Riemerschmied Ber. 16, 721; Claus J. pr. (2) 37, 260; Georgievics M. 8, 641). Säulen. Sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_6N.SO_3.C_2H_5$. Aus o-Chinolinsulfosäure mit Alkohol und HCl oder aus dem Ag-Salz durch Aethyljodid bei 200° (Claus, Küttner Ber. 19, 925). Nadeln. Schmp. 66°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Chlorid $C_9H_6N.SO_2Cl$. Beim Behandeln der Säure mit PCl_5 (Claus, Küttner Ber. 19, 926). Nadeln. Schmp. 124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Amid $C_9H_6N.SO_2NH_2$ (Hoogewerff, Dorp R. 8, 184). Nadeln. Schmp. 183 bis 184°. Löslich in Alkohol.

Bromamid $C_9H_6N.SO_2NHBr$. Beim Behandeln des Amids mit Brom und KHO (Hoogewerff, Dorp R. 8, 184). Glänzende Nadeln. Schmilzt bei 137—146° unter Zersetzung. Löslich in Aceton.

m-Chinolinsulfosäure $C_9H_6N.SO_3H$. Beim Erhitzen von Chinolin mit rauchender H_2SO_4 (von 10—20% Anhydridgehalt) auf 125—130° (Claus J. pr. (2) 37, 261). Kleine Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Aethylester $C_9H_6N.SO_3.C_2H_5$. Beim Erhitzen von m-chinolinsulfosaurem Silber

mit Aethyljodid auf 140° (Claus J. pr. (2) 37, 261). Feine Nadeln. Schmp. 275°. Löslich in Wasser und kochendem Alkohol.

Chlorid $C_9H_6N.SO_2Cl$ (Claus). Braune zähe Masse, kaum löslich in Aether und $CHCl_3$.

Amid $C_9H_6N.SO_2NH_2$ (Claus). Krystallpulver. Schmp. 119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

p-Chinolinsulfosäure $C_9H_6N.SO_3H + 1^1/_2H_2O$ ($2H_2O$ Ber. 17, 440). Beim 8stündigen Erhitzen von Chinolin mit englischer Schwefelsäure auf mehr als 240°, beim Erhitzen von o-Chinolinsulfosäure mit concentrirter H_2SO_4 auf 300° (Georgievics M. 8, 577, 639) und aus Sulfanilsäure, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Happ Ber. 17, 192). Glänzende Nadeln. Schmilzt nicht bei 260°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylester $C_9H_6N.SO_3C_2H_5 + 2H_2O$. Aus p-chinolinsulfosaurem Silber und Aethylbromid (Claus, Happ Ber. 18, 366; Claus, Stegelitz Ber. 19, 921). Krystalle. In Wasser leicht löslich.

Benzylester $C_9H_6N.SO_3C_7H_7 + 2H_2O$ (Claus, Stegelitz). Krystalle.

a-Chinolinsulfosäure $C_9H_6N.SO_3H$. Entsteht neben der o-Säure (Ber. 15, 683, 1979; 16, 721; J. pr. (2) 37, 260) und aus m-Amidobenzolsulfosäure mit Glycerin, Nitrophenol und H_2SO_4 (Lellmann, Lange Ber. 20, 1446). Perlmutterglänzende Tafeln. In Wasser leichter löslich als die o-Säure.

o-Chinaldinsulfosäure $CH_3.C_9H_5N.SO_3H$. Entsteht neben der p- und m-Säure beim Erwärmen von Chinaldin mit rauchender H_2SO_4 auf dem Wasserbade (Döbner, Miller Ber. 17, 1703). Lange Prismen. Leicht löslich in heissem, löslich in kaltem Wasser.

m-Chinaldinsulfosäure $CH_3.C_9H_5N.SO_3H$. Entsteht als Hauptproduct beim Erhitzen von Chinaldin mit rauchender H_2SO_4 auf 130° (Döbner, Miller Ber. 17, 1704, vgl. Rist Ber. 23, 3488). Prismen. Schwer löslich in Wasser.

p-Chinaldinsulfosäure $CH_3.C_9H_5N.SO_3H$. Entsteht auch beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit Paraldehyd und roher Salzsäure (Döbner, Miller Ber. 17, 1704). Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, in kaltem leichter als die o- und m-Säure.

p-Lepidinsulfosäure $CH_3.C_9H_5N.SO_3H + H_2O$. Beim Erhitzen von Lepidin mit reiner Schwefelsäure auf 300° (Busch, Königs Ber. 23, 2680). Lange glänzende, schwach grünlich gefärbte Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Benzyliden-p-lepidinsulfosäure $SO_3H.C_9H_5N.CH:CHC_6H_5 + 2H_2O$. Beim Erhitzen von p-Lepidinsulfosäure mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 170° (Busch, Königs Ber. 23, 2682). Gelbe Krystalle. Löslich in siedender Essigsäure.

Lepidinsulfosäure $CH_3.C_9H_5N.SO_3H + H_2O$. Beim Erhitzen von Homohydrocinchoninsäure mit H_2SO_4 auf 170—190° (Weidel, Hazura M. 5, 652). Dünne Blättchen. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zersetzt sich beim Erhitzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

o-Toluchinolin-p-sulfosäure $CH_3.C_9H_5N.SO_3H$. Bei 7-stündigem Kochen von o-Toluidin-m-Sulfosäure mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Herzfeld Ber. 17, 903). Krystalle. Löslich in Wasser.

o-Toluchinolin-a-sulfosäure $CH_3.C_9H_5N.SO_3H$. Beim $2^1/_2$-stündigem Kochen von o-Toluidin-p-sulfosäure mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 und beim 8—9-stündigen Erhitzen von o-Toluchinolin mit rauchender H_2SO_4 auf 135—140° (Herzfeld Ber. 17, 904, 905, 1550, vgl. Lellmann, Ziemssen Ber. 24, 2120). Das Kaliumsalz bildet grosse in Wasser leicht lösliche Tafeln.

o-Toluchinolinsulfosäure $CH_3.C_9H_5N.SO_3H + 2H_2O$. Beim andauernden Erhitzen von o-Toluchinolin mit rauchender H_2SO_4 auf 210—220° (Lellmann, Ziemssen Ber. 24, 2117). Feine concentrische Nadeln. Schwärzt sich bei starkem Erhitzen ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

p-Toluchinolin-o-sulfosäure $CH_3.C_9H_5N.SO_3H$. Beim Kochen von p-Toluidin-m-sulfosäure mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (O. Fischer, Wittmack Ber. 17, 441) und beim Erhitzen von p-Toluchinolin mit rauchender H_2SO_4 auf

135—140° (Herzfeld Ber. 17, 905, 1552). Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser.

p-Toluchinolinsulfosäure $CH_3 . C_9H_5N . SO_3H$. Beim Erhitzen von p-Toluchinolin mit rauchender H_2SO_4 auf 210—220° (Lellmann, Ziemssen Ber. 24, 2119). Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich noch nicht bei 280°. Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Vielleicht identisch mit der vorstehenden Säure.

δ-Aethylchinolinsulfosäure $C_2H_5 . C_9H_5N . SO_3H$. Beim Erhitzen von δ-Aethylchinolin mit rauchender H_2SO_4 auf 260° (Reher Ber. 19, 3001). Feine glänzende Nadeln. Schmilzt nicht bei 315°. Leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol.

o-p-Dimethylchinolinsulfosäure $(CH_3)_2C_9H_4N . SO_3H$. Beim Erhitzen von o-p-Dimethylchinolin mit rauchender H_2SO_4 auf 160—170° (Berend Ber. 17, 2716). Fällt aus alkoholischer Lösung durch Ligroïn in mikroskopischen Nadeln. Schmp. 155—156°.

o-a-Dimethylchinolin-m-sulfosäure $(CH_3)_2C_9H_4N . SO_3H$. Beim Erhitzen von Xylidinsulfosäure mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Nölting, Frühling Ber. 21, 3156). Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure.

o-a-Dimethylchinolin-p-sulfosäure $(CH_3)_2C_9H_4N . SO_3H$. Beim Erhitzen von o-a-Dimethylchinolin mit rauchender H_2SO_4 und von p-Xylidinsulfosäure mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Nölting, Frühling Ber. 21, 3157). Das Kaliumsalz bildet feine Nadeln oder Blättchen.

o-p-Dimethylchinaldinsulfosäure $(CH_3)_2C_9H_5N . SO_3H$. Beim Erhitzen von Dimethylchinaldin mit rauchender H_2SO_4 auf 120—130° (Panajotow Ber. 20, 36). Kleine gelbliche Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 260°. Unlöslich in kaltem Wasser.

γ-Methyl-β-äthyl-p-toluchinolinsulfosäure $\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_3\end{matrix}\!\!>\!C_9H_3N . SO_3H$. Beim Erhitzen von Methyläthyltoluchinolin mit rauchender H_2SO_4 auf dem Wasserbade (Harz Ber. 18, 3389). Seideglänzende Schuppen. Schmilzt nicht bei 290°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

β-Aethyl-γ-methyl-o-p-dimethylchinolinsulfosäure $\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_3\end{matrix}\!\!>\!C_9H_2N . SO_3H$. Beim Behandeln von β-Aethyl-o-p-γ-trimethylchinolin mit rauchender H_2SO_4 (Waldbott Inaug.-Diss. München 1889). Kleine weisse Nadeln.

β-Phenylchinolin-m-sulfosäure $C_6H_5 . C_9H_5N . SO_3H$. Entsteht neben der p-Säure beim Behandeln von β-Phenylchinolin mit rauchender H_2SO_4 und Vitriolöl (Meermann M. 13, 58 ff.). Gelbliche Körner. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in heissem Wasser.

β-Phenylchinolin-p-sulfosäure $C_6H_5 . C_9H_5N . SO_3H$ (ibid.). Gelbliche Blättchen. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in heissem Wasser.

p-Phenylchinolinsulfosäure.

1. $SO_3H . C_6H_4 . C_9H_5N + 2H_2O$. Entsteht neben der isomeren 2. Säure beim Lösen von p-Phenylchinolin in rauchender H_2SO_4 (La Coste, Sorger Ann. 230, 30). Lange Nadeln. Bräunt sich bei 300° ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Benzol und CS_2.

2. $C_{15}H_{11}NSO_3 + H_2O$ (La Coste, Sorger Ann. 230, 37). Blättchen. Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol.

Chinolindisulfosäure α. — $C_9H_5N(SO_3H)_2 + 3H_2O$. Entsteht neben der β-Säure beim Erhitzen roher (β- und α-Säure enthaltender) Chinolinsulfosäure mit rauchender H_2SO_4 auf 250° (La Coste, Valeur Ber. 19, 996; 20, 98, 3199). Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chinolindisulfosäure β. — $C_9H_5N(SO_3H)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Entsteht neben der α-Säure. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Chinolindisulfosäure $C_9H_5N(SO_3H)_2$. Beim Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit H_2SO_4 auf 220—300° (Hoffmann, Königs Ber. 16, 738). Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich.

β-Bromchinolinsulfosäure $C_9H_5NBr . SO_3H$. Beim Erhitzen von β-Bromchinolin mit rauchender H_2SO_4 auf 120—130° (Claus, Pollitz J. pr. (2) 41, 46). Kleine farblose Nadeln. Bräunt sich von 190° an, schmilzt unter Zersetzung bei

288—290°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Der Methylester schmilzt bei 190°, der Aethylester bei 135°.

δ-Bromchinolin-m-sulfosäure $C_9H_5NBrSO_3H$. Beim Erhitzen von δ-Bromchinolin mit rauchender H_2SO_4 auf dem Wasserbade (Claus, Schmeisser J. pr. (2) 40, 448). Rhombische Tafeln. Schmilzt noch nicht bei 300°. Unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_9H_5NBrSO_3C_2H_5$. Aus dem Silbersalz durch Jodäthyl (Cl. Schm. J. pr. (2) 40, 450). Kurze Nadeln. Schmp. 100°.

Chlorid $C_9H_5NBrSO_2Cl$. Farblose Nadeln oder glänzende Blättchen. Schmp. 130°. Löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

δ-Bromchinolin-a-sulfosäure $C_9H_5NBrSO_3H + 1^1/_2H_2O$ (aus Wasser). Entsteht neben der m-Säure aus δ-Bromchinolin und rauchender H_2SO_4 und beim Erhitzen von δ-Bromchinolin mit concentrirter H_2SO_4 auf 250—300° (Claus, Schmeisser J. pr. (2) 40, 447, 451). Lange seideglänzende Nadeln oder grosse Prismen. Zersetzt sich oberhalb 300°. Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether.

Aethylester $C_9H_5NBrSO_3C_2H_5$. Nadeln. Schmp 125°.

Chlorid $C_9H_5NBrSO_2Cl$. Kleine Nadeln oder gelbliche Prismen. Schmp. 82°. Löslich in Aether und $CHCl_3$.

Amid $C_9H_5NBrSO_2NH_2$. Kleine verfilzte Nadeln. Schmp. 255°.

o-Bromchinolin-a-sulfosäure $C_9H_5NBrSO_3H + H_2O$. Beim Erhitzen von o-Bromanilin-m-sulfosäure mit Glycerin, Nitrophenol und H_2SO_4 (Lellmann, Lange Ber. 20, 3086). Verwachsene Nadeln oder Blättchen.

p-Bromchinolin-o-sulfosäure $C_9H_5NBrSO_3H$. Beim Erhitzen von p-Bromchinolin mit rauchender Schwefelsäure auf 120—130° (Claus, Zuschlag J. pr. (2) 40, 460). Weisse Nadeln oder Säulen. Schmilzt noch nicht bei 350°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem.

Aethylester $C_9H_5NBrSO_3C_2H_5$. Aus dem Silbersalz mit Jodäthyl (Cl., Z. J. pr. (2) 40, 462). Farblose Nadeln. Schmp. 139°. Löslich in Aether.

a-Bromchinolin-o-sulfosäure $C_9H_5NBrSO_3H + 2H_2O$. Beim Erhitzen von a-Bromchinolin mit rauchender H_2SO_4 auf 130—140° (Claus, Würtz J. pr. (2) 40, 454, 456). Farblose glänzende Nadeln oder Säulen. Zersetzt sich oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

Aethylester $C_9H_5NBrSO_3C_2H_5$. Aus dem Silbersalz mit Jodäthyl. Kleine gelbe Krystalle. Schmp. 110°.

Chlorid $C_9H_5NBrSO_2Cl$. Kleine farblose Prismen oder Blättchen. Schmp. 125°. Löslich in Alkohol.

Amid $C_9H_5NBrSO_2NH_2$. Kleine Nädelchen. Schmp. 205°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

a-Bromchinolin-p-sulfosäure $C_9H_5NBrSO_3H$ (?). Entsteht neben der vorstehenden, vorzugsweise bei niederer Temperatur (Claus, Würtz J. pr. (2) 40, 458). Farblose kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylester $C_9H_5NBrSO_3C_2H_5$. Aus dem Silbersalz durch Jodäthyl. Gelbliche Blättchen. Schmp. 130°.

Chlorid $C_9H_5NBrSO_2Cl$. Kleine farblose Krystalle. Schmp. 95°. Löslich in Aether.

Amid $C_9H_5NSO_2NH_2$. Kleine gelbliche Krystalle. Schmp 195°. Löslich in Aether.

Bromchinolin-o-sulfosäure $C_9H_5NBrSO_3H$. Beim Erhitzen von Chinolin-o-sulfosäureester mit Brom und $CHCl_3$ auf 180° (Claus, J. pr. (2) 37, 266). Glänzende Prismen. Zersetzt sich oberhalb 350°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Aethylester $C_9H_5NBrSO_3C_2H_5$. Aus dem Silbersalz mit Jodäthyl. Strahlige Kryst. Schmp 98°.

Chlorid $C_9H_5NBrSO_2Cl$. Verwachsene Krystalle. Schmp. 88°.

Amid $C_9H_5NBrSO_2NH_2$. Kleine Nadeln. Schmp. 185°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

p-Bromchinolinsulfosäuren. Beim Erhitzen von p-Bromchinolin mit rauchender H_2SO_4 auf 130—150° entstehen zwei Isomere (La Coste Ber. 15, 1910):

1. $C_9H_5NBrSO_3H$. Kurze dünne Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, wenig in Alkohol.
2. Kurze derbe Nadeln. In Wasser leichter löslich als die 1. Säure.

Oxychinoline.

Oxychinoline entstehen beim Eintritt von Hydroxylgruppen in den Benzol- oder Pyridinkern der Chinolinbasen. Von Monoderivaten des Chinolins sind die vier im Benzolkern hydroxylirten Verbindungen, das in β-Stellung substituirte Carbostyril und das Kynurin bekannt, dessen Hydroxylgruppe entweder die γ- oder die δ-Stellung des Pyridinkerns einnimmt. Von den in β-, δ-, o-, m-, p- und a-Stellung hydroxylirten Chinolinbasen sind Homologe und Derivate in grosser Anzahl erhalten worden, γ-hydroxylirte Producte höherer Chinolinbasen sind nicht bekannt.

Die in β- und δ-Stellung hydroxylirten Abkömmlinge des Pyridinkerns, deren wichtigste Vertreter das Carbostyril $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}.OH}$ und das δ-Oxychinaldin $C_6H_4\langle^{C(OH)=CH}_{N=\dot{C}.CH_3}$ sind, zeigen die charakteristische Eigenthümlichkeit, zwei Reihen isomerer Derivate zu bilden. Sie reagiren dabei entweder im Sinne der oben angeführten normalen, oder der tautomeren von den entsprechenden Dihydrochinolinen abgeleiteten Formeln

$$C_6H_4\langle^{CH=CH}_{NH-\dot{C}O} \text{ und } C_6H_4\langle^{CO-CH}_{NH-\ddot{C}.CH_3}.$$

Beispielsweise bildet Carbostyril den normalen Methyläther $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}.OCH_3}$ und die isomere als α-Methyl-β-chinolon bezeichnete Verbindung $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{N(CH_3)-\dot{C}O}$; in gleicher Weise leiten sich vom δ-Oxychinaldin die isomeren Methylderivate $C_6H_4\langle^{C(OCH_3)=CH}_{N=\dot{C}.CH_3}$ und $C_6H_4\langle^{CO-CH}_{N(CH_3)-\ddot{C}.CH_3}$. ($\alpha$-Methyl-$\delta$-chinaldon) ab. Die vom Carbostyril derivirenden β-Chinolone sind ihrer nahen Beziehungen zu den Halogenalkylaten wegen im Zusammenhange mit diesen abgehandelt worden; für die Chinolone des δ-Oxychinaldins und seiner Homologen sind ähnliche Beziehungen zu den Halogenalkylaten zwar wahrscheinlich, aber doch nicht mit Sicherheit nachgewiesen; sie sind deshalb im Zusammenhang mit ihren Stammformen besprochen.

Von höher substituirten Verbindungen sind eine Reihe von Dioxy- und einige Trioxychinoline bekannt.

Oxychinoline entstehen nach folgenden Methoden:

1. o-Amidoderivate β-phenylirter Acrylsäuren condensiren sich beim Kochen mit Salzsäure zu β-Oxychinolinen.

o-Amidozimmtsäure bildet so Carbostyril (Tiemann, Oppermann Ber.

13, 2070), o-Amidocumenylacrylsäure Cumostyril (Widmann Ber. 19, 264) z. B.: $C_6H_4\begin{cases}CH:CH.COOH\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\N{-}\dot{C}.OH\end{cases} + H_2O.$

Die Reaction, welche sich als einfache Wasserentziehung im Sinne der gewöhnlichen Ringsynthesen darstellt, vollzieht sich nicht beim Erhitzen der freien Säuren; bei der Reduction der ihnen entsprechenden Nitrosäuren entsteht daher in den meisten Fällen nicht direct das Condensationsproduct, sondern die beständige Amidosäure; doch gelingt es zuweilen durch Vereinigung der Reduction mit stark condensirenden Einflüssen ohne Abscheidung des Zwischenproductes direct zu Oxychinolinen zu gelangen.

So bildet o-Nitrozimmtsäure bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder beim Erhitzen (auch ihres Esters) mit alkoholischem Schwefelammonium auf 100° Carbostyril, der Ester derselben bildet hierbei zugleich im Benzolkern hydroxylirtes Oxycarbostyril $C_9H_5N(OH)_2$ (Chiozza A. 83, 118; Friedländer, Ostermann Ber. 14, 1916).

Acetyl-o-amidozimmtsäure zerfällt beim directen Erhitzen in Essigsäure und Carbostyril (Baeyer Ber. 13, 115); beim Erhitzen von o-Amidozimmtsäureester mit alkoholischem $ZnCl_2$ entsteht Carbostyriläther (Ber. 15, 2103):

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CH.COOC_2H_5\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\N:\dot{C}.OC_2H_5\end{cases} + H_2O.$$

o-Amidophenylpropiolsäure $C_6H_4\begin{cases}C{\equiv}C.CO_2H\\NH_2\end{cases}$ condensirt sich beim Kochen mit Salzsäure oder beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, nimmt aber gleichzeitig im ersten Fall die Elemente der Salzsäure, im letzteren die des Wassers in der Weise auf, dass das positive H-Atom in die γ-Stellung, der negative Rest in die δ-Stellung des entstehenden Chinolinkerns tritt. Als Reactionsproducte werden δ-Chlor- und δ-Oxycarbostyril erhalten (Baeyer, Bloem Ber. 15, 2148).

o-Nitrobenzoylmalonsäureester $NO_2.C_6H_4.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2$ geht bei der Reduction mit Zinn und verdünnt alkoholischer HCl in β-δ-Dioxychinolin und β-Aethoxy-δ-oxychinolin über (Bischoff Ber. 22, 387).

Ein im Benzolkern hydroxylirtes Chinolin wird durch innere Condensation bei der Reduction von Methylendioxy-o-nitrophenylacrylsäuremethylketon mit Zinn und HCl erhalten (Haber Ber. 24, 623):

$$CH_2\begin{cases}O\\O\end{cases}C_6H_2\begin{cases}CH:CH.COCH_3\\NO_2\end{cases} + 3H_2 = CH_2\begin{cases}O\\O\end{cases}C_6H_2.C_3H_2(CH_3)N + 3H_2O.$$

2. β- und δ-Hydroxylderivate homologer Chinolinbasen werden aus den Condensationsproducten des Acetessigesters und seiner Homologen mit primären aromatischen Aminen erhalten. Die primäre Condensation der Acetessigester verläuft in doppeltem Sinne:

a) Beim Erhitzen der Ester mit Anilin etc. auf 110° wird die Carboxylgruppe derselben unter Bildung von Aniliden substituirt. Beispielsweise bildet sich aus Acetessigester und Anilin das Acetessigsäureanilid

$$CH_3.CO.CH_2.CONHC_6H_5,$$

aus Methylacetessigester und Anilin das Methylacetessigsäureanilid

$$CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NHC_6H_5.$$

Beim Erhitzen für sich oder besser bei der Einwirkung von kalter concentrirter H_2SO_4 erleiden diese Verbindungen Chinolincondensation, indem dem Benzolkern, der Ketogruppe und dem Methylenrest die Elemente des Wassers entzogen werden. Als Reactionsproducte werden Carbostyrile erhalten, welche in der δ- bezw. γ- und δ-Stellung des Pyridinkerns (bei Anwendung homologer Aniline auch im Benzolkern) substituirt sind. Aus den angeführten Verbindungen entstehen z. B. δ-Methyl- bezw. γ-δ-Dimethylcarbostyril gemäss den Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{cases}H\\NH.CO.CH_2.CO.CH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)=CH\\NH-\dot{C}O\end{cases}\left(C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)=CH\\N=\dot{C}.OH\end{cases}\right) + H_2O.$$

$$C_6H_5.NH.CO.CH(CH_3).CO.CH_3 = C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)=C(CH_3)\\N=\dot{C}.OH\end{cases} + H_2O.$$

(Knorr Ann. 236, 112).

b) Bei gewöhnlicher Temperatur condensirt sich Acetessigester mit Anilinen unter Reaction der Ketongruppe. Als Producte werden Verbindungen erhalten, welche als β-Anilidoderivate der Krotonsäuren aufzufassen sind. Acetessigester und Anilin bildet z. B. β-Phenylamidocrotonsäureester $CH_3.C(NHC_6H_5):CH.CO_2C_2H_5$, aus Methylacetessigsäuremethylester entsteht β-Phenylamido-α-methylcrotonsäuremethylester

$$CH_3.C(NHC_6H_5):CH.CO_2CH_3.$$

Die Condensationsproducte spalten beim raschen Erhitzen auf 230—260° ein Wasserstoffatom des Benzolkerns und die Gruppe OC_2H_5 bezw. OCH_3 ab und bilden unter Umlagerung in die tautomeren (?) Formen β- bezw. β-γ-alkylsubstituirte δ-Oxychinoline. Die angeführten Verbindungen condensiren sich z. B. in folgender Weise zu β-Methyl- und β-γ-Dimethyl-δ-oxychinolin:

$$C_6H_5.NH.C(CH_3):CH.COOC_2H_5 = C_6H_4\begin{cases}CO-CH\\NH-\dot{C}(CH_3)\end{cases}$$

$$\left(C_6H_4\begin{cases}C(OH)=CH\\N=\dot{C}.CH_3\end{cases}\right) + C_2H_5OH$$

$$C_6H_5NH.C(CH_3):CH.COOCH_3 = C_6H_4\begin{cases}C(OH)=C.CH_3\\N=\dot{C}.CH_3\end{cases} + CH_3OH.$$

(Conrad, Limpach Ber. 20, 945, 1397; 21, 523, 1655; 24, 2990).

In analoger Weise entsteht aus Benzoylessigester und Anilin bei gewöhnlicher Temperatur β-Phenylamidophenylacrylsäureester

$$C_6H_5.C(NHC_6H_5):CH.CO_2C_2H_5,$$

welches beim Erhitzen auf 250° δ-Oxy-β-phenylchinolin bildet (Ber. 21, 521); aus dem in der Hitze entstehenden Benzoylessiganilid entsteht dagegen *nicht* das erwartete δ-Phenylcarbostyril, sondern unter Umlagerung ebenfalls δ-Oxy-β-phenylchinolin (Ann. 245, 376).

Condensirt man Acetessigester mit dem secundären Methylanilin, so bildet sich beim achtstündigen Erhitzen der Componenten und Behandeln des Products mit conc. H_2SO_4 α-δ-Dimethyl-β-chinolon.

Das primär entstehende Methylanilid condensirt sich in folgender Weise:

$$C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_2.CO.CH_3 = C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)=CH\\N(CH_3)-\dot{C}O\end{cases} + H_2O.$$

3. Löst man Chinolin in einer stark verdünnten Borsäure und trägt in diese Mischung eine Chlorkalklösung ein, so scheidet sich nach einiger Zeit ein chlorhaltiges Product aus, dessen Verhalten der Formel $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\NCl-CO\end{cases}$ entspricht.

Diese Verbindung erleidet beim Lösen in erwärmtem Alkohol, beim Erhitzen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser (in beiden Fällen unter energischer Selbstreaction), beim Kochen mit Essigäther, beim Schmelzen und allmählich auch spontan bei gewöhnlicher Temperatur eine Umlagerung unter Bildung des isomeren p-Chlorcarbostyrils

$$Cl.C_6H_3\begin{cases}CH=CH\\N—C.OH\end{cases}$$

Ebenso entsteht aus p-Toluchinolin, Borsäure und Chlorkalk p-Methyl-α-chlor-β-chinolon, das beim Kochen mit Alkohol in ähnlicher Weise in ein im Benzolkern chlorirtes p-Tolucarbostyril umgelagert wird. Das Chloratom substituirt vermuthlich die o-Stellung.

Unterwirft man dagegen p- oder a-Chlorchinolin der Behandlung mit Borsäure und Chlorkalk, so werden den chlorirten Chinolonen isomere unterchlorigsaure Ester der Formel $Cl.C_6H_3\begin{cases}CH=CH\\N—C.OCl\end{cases}$ gebildet. Diese Verbindungen, welche in trockenem Zustand wesentlich beständiger sind, als die Chlorchinolone, zersetzen sich bei anhaltendem Kochen mit Alkohol ebenfalls, bilden jedoch nicht die isomeren Dichlorcarbostyrile, sondern chlorärmere in p- bezw. a-Stellung einfach chlorirte Carbostyrile

$$Cl.C_6H_3\begin{cases}CH=CH\\N—C.OH.\end{cases}$$

Beim Kochen mit Alkalilauge werden dagegen die α-Chlorchinolone und die Unterchlorigsäureester in gleicher Weise zersetzt. Beide Arten von Verbindungen bilden hierbei (erstere leichter als letztere) unter Eliminirung des vom Pyridinkern fixirten Chloratoms Carbostyrile. Aus α-Chlor-β-chinolon und p-Methyl-α-chlor-β-chinolon entstehen so Carbostyril und p-Tolucarbostyril, aus den Estern das auch durch Kochen mit Alkohol erhaltene p-Chlor- bezw. a-Chlorcarbostyril.

In o-Stellung substituirte Chinoline werden durch Borsäure und Chlorkalk nicht in dieser Weise umgewandelt; soweit die angestellten Untersuchungen es erkennen lassen, scheinen dieselben ausschliesslich chlorirte Chinolinbasen zu bilden (Einhorn, Lauch Ann. 243, 342—346, vgl. Erlenmeyer, Rosenheck Ber. 18, 3295).

4. Die im Pyridinkern durch Halogene substituirten Chinolinbasen sind, wie früher erwähnt, gegen Alkalien, Alkoholate etc. reactionsfähig. Sie können daher zur Darstellung von hydroxylirten Chinolinbasen bezw. der Aether derselben benutzt werden. Die Derivate der β-Stellung sind hierbei reactionsfähiger als die der γ- und δ-Stellung.

β-Chlorchinolin verwandelt sich bereits beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Carbostyril, beim Erwärmen mit Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilauge in den Aethyläther desselben (Friedländer, Ostermaier Ber. 15, 335); γ- bezw. δ-Chlor-(Brom-)carbostyril reagiren erst beim Erhitzen mit Kali

auf 180—200° unter Bildung der entsprechenden Oxycarbostyrile, aus δ-Chlorcarbostyril wird zugleich als Nebenproduct ein im Benzolkern substituirtes Oxycarbostyril erhalten (Friedländer, Weinberg Ber. 15, 2681).

5. Die Skraup'sche Synthese wird vielfach zur Bildung von Oxychinolinen verwendet. Sie führt zu Hydroxylderivaten des Benzolkerns. Als Ausgangsmaterial dienen Amidophenole, als Oxydationsmittel die entsprechenden Nitrophenole. Aether hydroxylirter Chinoline sind in gleicher Weise aus den Phenoläthern amidirter Phenole gewonnen worden.

6. Nach Döbner-Miller gelangt man zu Oxychinaldin und seinen Homologen, wenn man Amidophenole mit Aldehyden und Salzsäure erwärmt.

7. Chinolinsulfosäuren verwandeln sich beim Schmelzen mit Alkalien in hydroxylirte Chinoline. Beispielsweise geht o-Chinolinsulfosäure in o-Oxychinolin über (Bedall, O. Fischer Ber. 14, 443, 1366).

8. Oxychinolincarbonsäuren spalten beim Erhitzen, Destilliren, leichter beim Erhitzen ihrer Silbersalze die Carboxylgruppe ab und gehen in Oxychinoline über. o-Oxychinolin wird so aus der sog. α-Oxycinchoninsäure $OH.C_9H_5N.COOH$ gewonnen (M. 1, 862).

9. Im Sinne der gewöhnlichen Phenolsynthesen entstehen Oxychinoline aus den entsprechenden Amidochinolinen beim Kochen ihrer Diazoproducte mit Wasser.

10. Endlich sind einige Polyoxychinoline aus Nitrosoverbindungen beim Behandeln mit $SnCl_2$ und HCl erhalten worden. Aus Nitroso-δ-oxycarbostyril entsteht so γ-δ-Dioxycarbostyril (Baeyer, Homolka Ber. 16, 2218), aus Nitroso-δ-oxy-α-methyl-β-chinolon entsteht in gleicher Weise β-δ-Dioxy-α-methyl-β-chinolon (Friedländer, Müller, Ber. 20, 2015).

11. Einige Chinolone der δ-Stellung, in welchen die β-Stellung des Pyridinkerns durch eine Methylgruppe substituirt ist, entstehen beim Behandeln der Jodmethylate der entsprechenden δ-Oxychinaldine mit Silberoxyd oder beim Erhitzen der wässerigen Lösung derselben mit $NaHCO_3$. So bildet sich α-Methyl-δ-chinaldon $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\text{———}CH\\ N(CH_3)\text{–}\ddot{C}(CH_3)\end{matrix}\right.$ aus dem Jodmethylat des δ-Oxychinaldins $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)=CH\\ N\text{═══}\dot{C}.CH_6\end{matrix}\right.$, p-Methoxy-α-methylchinaldon in gleicher Weise aus dem Jodmethylat des entsprechenden Dioxychinaldinmonomethyläthers (Conrad, Limpach Ber. 20, 956; 21, 1652; 22, 76); α-Methyl-δ-chinaldon wird auch beim Erhitzen von δ-Oxychinaldinmethyläther auf 315° erhalten (Ber. 20, 956).

Von halogensubstituirten Oxychinolinen sind eine grosse Anzahl von Chlor- und Bromverbindungen, aber nur ein Jodderivat bekannt. Chinolonartige Verbindungen, in welchen das Wasserstoffatom der Imidgruppe der tautomeren Form durch Halogen ersetzt ist, wie $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ NCl\text{–}\dot{C}O\end{matrix}\right.$ sind in einigen Vertretern als Zwischenproducte der Carbostyrilsynthese nach Einhorn und Lauch erhalten worden. (Ein analoges Product ist das Hydrazinzimmtsäureanhydrid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ N(NH)_2\end{matrix}\right\rangle CO\Big)$.

Energische Chlorirung von o- und p-Oxychinolin führt unter Eintritt von 3, 4 oder 5 Chloratomen in den Benzolkern neben normalen Chloroxychinolinen zu gechlorten Derivaten der entsprechenden Chinone. Aus o-Oxychinolin entsteht bei mässiger Chlorirung ein Trichlorketochinolin der Formel $\begin{matrix}CH{=}CCl{-}C{-}CH{=}CH\\ CCl_2{-}CO{-}\ddot{C}{-}N{=}CH\end{matrix}$, bei sehr energischer Einwirkung ein Pentachlorid der Formel $\begin{matrix}CHCl{-}CCl_2{-}C\\ CCl_2{-}CO{-}\ddot{C}\end{matrix}\!\!>\!C_3H_3N$. p-Oxychinolin bildet Dichlor-p-ketochinolin $\begin{matrix}CO{-}CCl_2{-}C\\ CH{=}CH{-}\ddot{C}\end{matrix}\!\!>\!C_3H_3N$ und Tetrachlor-p-ketohydrochinolin $\begin{matrix}CO{-}CCl_2{-}C\\ CHCl{-}CHCl{-}\ddot{C}\end{matrix}\!\!>\!C_3H_3N$, aus denen Trichlor- und Tetrachlor-p-ketochinolin und durch Einwirkung von Anilin Chinonanilide erhalten werden.

Als Chinonderivate (Oxime) können auch die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die im Benzolkern hydroxylirten Oxychinoline entstehenden Nitrosoverbindungen aufgefasst werden. a-Nitroso-p-oxychinolin z. B. entspricht in seinem chemischen Verhalten gleichzeitig der normalen Formel $\begin{matrix}NO\\ OH\end{matrix}\!\!>\!C_6H_2\,.\,C_3H_3N$ und der tautomeren $\begin{matrix}CO{-}C(NOH){-}C\\ CH{=}CH{-}\ddot{C}\end{matrix}\!\!>\!C_3H_3N$, a-Nitroso-o-oxychinolin ebenso den tautomeren Ausdrücken

$$\begin{matrix}NO\\ OH\end{matrix}\!\!>\!C_6H_2\,.\,C_3H_3N \text{ und } \begin{matrix}CH{-}C(NOH){-}C\\ CH{-}CO{-}\ddot{C}\end{matrix}\!\!>\!C_3H_3N.$$

Die Bildungsweisen der halogensubstituirten Oxychinoline schliessen sich grösstentheils den vorher besprochenen Synthesen an.

1. Aus der o-Amidophenylpropiolsäure entsteht, wie erwähnt, beim Kochen mit Salzsäure δ-Chlorcarbostyril; in analoger Weise wird mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure δ-Brom- bezw. δ-Jodcarbostyril erhalten (Baeyer, Bloem Ber. 15, 2148).

2. Der Knorr'schen Synthese entsprechend condensirt sich Bromacetessiganilid beim Behandeln mit concentrirter H_2SO_4 zu Bromoxylepidin (Ann. 236, 91).

3. Nach Skraup wird z. B. a-Brom-o-oxychinolin aus o-Oxy-m-bromanilinerhalten; dieselbe Verbindung entsteht aus a-Amido-o-oxychinolin durch Diazotiren nach Sandmeyer (Claus J. pr. (2) 44, 448).

4. Die bei den Bildungsweisen der halogensubstituirten Chinolinbasen besprochene Rügheimer'sche Synthese führt meist direct zur Entstehung von trichlorirten Chinolinen. Die als Zwischenproducte auftretenden Oxyhalogenchinoline sind nur in seltenen Fällen isolirt worden. Wendet man aber an Stelle von Malonsäure deren Aethylverbindung an, so bleibt die Reaction, vermutlich beeinflusst durch die erfolgende Substitution der γ-Stellung des Pyridinrings durch die Aethylgruppe bei der Bildung des ersten Products stehen und man erhält β-Chlor-δ-oxychinoline. Beispielsweise bildet sich beim Eintragen von PCl_5 in ein Gemisch von äthylmalonsaurem Anilin und Benzol β-Chlor-γ-äthyl-δ-oxychinolin, aus äthylmalonsaurem o-Toluidin wird in gleicher Weise β-Chlor-γ-äthyl-δ-oxy-o-toluchinolin erhalten (Rügheimer, Schramm Ber. 20, 1236; 21, 299).

5. Aus Chinolinbasen, welche mehrere Halogenatome an Stelle der Wasserstoffatome des Pyridinkerns enthalten, vorzugsweise aus den nach Rügheimer erhaltenen Triderivaten, entstehen Halogenoxychinoline beim Erhitzen mit verdünnter HCl auf 160—180°. Unter den Substituenten des Condensationskerns sind auch hier wieder die der β-Stellung die reactionsfähigsten, so dass ceteris paribus stets halogensubstituirte Carbostyrile gebildet werden. Mit alkoholischem Kali entstehen in gleicher Weise die entsprechenden Aether.

6. Die Bildung von Chlor- und Bromoxychinolinen bei der Behandlung von Chinolinbasen mit Chlorkalk und Borsäure wurde vorher besprochen.

7. Die directe Einwirkung von Halogenen auf Oxychinoline ist bisher wenig untersucht. Bei der Einwirkung von Brom auf Oxychinoline, deren Hydroxylgruppen den Benzolkern substituiren, entstehen als Zwischenproducte wenig beständige Dibromide der bromwasserstoffsauren Salze, welche durch Alkohol, Wasser etc. unter Bildung von bromwasserstoffsauren Bromoxychinolinen zersetzt werden. Beim p-Oxychinolin führt die Bromirung zu einem einheitlichen Monoderivat, dem a-Brom-p-oxychinolin; o-Oxychinolin bildet stets ein Gemenge von a-Brom- und a-m-Dibrom-o-oxychinolin (Claus J. pr. (2) 44, 438); aus m-Oxychinolin entsteht ein nicht genauer studirtes Monoderivat; Kynurin bildet beim Behandeln mit Bromwasser einen wenig beständigen Niederschlag $C_9H_2NBr_4 . OH$ (?), der beim Kochen mit Wasser in Tribromkynurin $C_9H_3NBr_3 . OH$ übergeht. δ-Oxychinaldin wird durch Bromwasser je nach den Versuchsbedingungen in Di- oder Tribromoxychinaldin verwandelt (Ber. 20, 949). Behandelt man die Aether des Carbostyrils mit Brom, so entstehen δ-Bromderivate derselben (Ber. 15, 1424, 2682).

Lässt man Brom auf die Eisessiglösung von o-Oxychinolin-a-sulfosäure oder p-Oxychinolinsulfosäure einwirken, so tritt lediglich ein Bromatom substituirend ein; als Product entsteht Monobrom-o- oder p-oxychinolinsulfosäure; behandelt man dagegen die wässerigen Lösungen der Sulfosäuren mit Brom, so treten unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppe zwei Atome Brom (eins an Stelle des Säurerestes) in den Kern ein; als Producte entstehen Dibromoxychinoline (J. pr. (2) 41, 36, 160).

Phosphorpentabromid wirkt auf o-Oxychinolinsulfosäure bei 160° unter Eliminirung der Sulfogruppe und Einführung von drei Bromatomen, von denen wieder eins an Stelle des Säurerestes tritt; die Hydroxylgruppe wird dagegen nicht verändert; es entsteht o-Oxy-p-a-δ-tribromchinolin (J. pr. (2) 41, 39; 42, 341).

Leitet man einen Chlorstrom in die abgekühlte Lösung von o-Oxychinolin, so entstehen neben einander Monochlor-, m-a-Dichlor-o-oxychinolin und m-a-Trichlor-o-ketochinolin $\begin{matrix} CH{=}CCl{-}C \\ CCl_2{-}CO{-}C \end{matrix}\!\!>\!C_3H_3N$. Beim Kochen der chlorhaltigen Mutterlauge des letzteren erhält man m-p-a-Trichlor-o-oxychinolin $OH . C_6Cl_3 . C_3H_3N$. Wird das wenig beständige Trichlorketochinolin mit Wasser, Alkohol oder verdünnten Säuren gekocht, so bildet sich als primäres Product m-a-Dichlor-o-oxychinolin unter Abspaltung von unterchloriger Säure; diese wirkt zugleich im Sinne der Einhorn-Lauch'schen Synthese auf das letztere und veranlasst die Entstehung von m-a-Dichlor-

o-β-dioxychinolin; bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel findet gleichzeitig Aetherificirung statt. Ein Pentachlorketochinolin wird beim Erhitzen von o-Oxychinolin mit Braunstein und HCl im Rohr auf 140—150° erhalten (Hebebrand Ber. 21, 2977 ff.).

Leitet man Chlor in die abgekühlte Eisessiglösung von p-Oxychinolin, so entstehen neben einander a-Chlor-p-oxychinolin, a-Dichlor-p-ketochinolin $\begin{matrix} CO.CCl_2 \\ \dot{C}H{=}CH \end{matrix}\!\!>C_5H_3N$ und o-m-a-Tetrachlor-p-ketohydrochinolin

$$\begin{matrix} CO{-}{-}CCl_2 \\ \dot{C}HCl{-}CHCl \end{matrix}\!\!>C_5H_3N.$$

Letzteres verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in m-a-Trichlorketochinolin $\begin{matrix} CO{-}CCl_2 \\ \dot{C}Cl{=}CH \end{matrix}\!\!>C_5H_3N$, beim Kochen mit wässerigem Natriumbisulfit in m-a-Dichlor-p-oxychinolin $OH.C_6HCl_2.C_3H_3N$. Weitere Einwirkung von Chlor auf m-a-Trichlorketochinolin führt zu o-m-a-Tetrachlor-p-ketochinolin $\begin{matrix} CO{-}CCl_2 \\ \dot{C}Cl{=}CCl \end{matrix}\!\!>C_5H_3N$, welches beim Kochen mit Natriumbisulfitlösung in o-m-a-Trichlor-p-oxychinolin übergeht (Zincke, Müller Ann. 264, 196 ff.).

Wird Carbostyril in Eisessiglösung mit $KClO_3$ und HCl gekocht, so bildet es Dichlorcarbostyril (Ber. 15, 1425).

Die Nitrosoderivate hydroxylirter normaler Chinolinbasen werden, wie oben hervorgehoben, auch durch die tautomeren Chinonoximformeln ausgedrückt. Dieser Auffassung entsprechen die Darstellungsweisen der Verbindungen, welche sowohl von den Chinolinchinonen bei der Einwirkung von Hydroxylamin, als auch von Oxychinolinen aus beim Behandeln mit salpetriger Säure zu identischen Producten führen. Die schwer zugänglichen Chinolinchinone kommen für die Darstellung nur ausnahmsweise in Betracht; beispielsweise ist γ-Nitroso-δ-oxycarbostyril (β-Oxy-γ-δ-chinolinchinonoxim) aus Chinisatin und Hydroxylamin erhalten worden.

Gewöhnlich löst man zur Darstellung der Verbindungen hydroxylirte Chinolinbasen in verdünnter Salzsäure auf und trägt in die abgekühlte Lösung Natriumnitrit in geringem Ueberschuss ein. Die Reaction ist vorzugsweise bei den im Benzolkern hydroxylirten Chinolinen studirt worden. Sie verläuft in der Weise, dass die eintretende Nitrosogruppe die zum Hydroxyl in Parastellung befindliche Stelle des Benzolkerns einnimmt, sofern dieselbe nicht durch fest haftende Substituenten, wie Alkyle, besetzt ist; andernfalls substituirt der Nitrosorest die Orthostellung zum Hydroxyl. Im ersteren Fall entstehen demnach Oxime von Para-, im letzteren von Orthochinonen der Chinoline. Beispielsweise bildet a-Oxy-p-toluchinolin o-Nitroso-a-oxy-p-toluchinolin (p-Toluchinolin-o-a-chinon-o-oxim), während aus o-Oxy-a-toluchinolin m-Nitroso-o-oxy-a-toluchinolin (a-Toluchinolin-m-o-chinon-m-oxim) gebildet wird (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3654 ff.).

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder beim Versetzen der erwärmten alkalischen Lösung mit alkalischem Ferricyankalium (N., Tr. Ber.

23, 3662) werden diese Nitrosoverbindungen unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff in die entsprechenden Nitrokörper verwandelt.

Derartige Nitrooxychinoline entstehen auch beim Behandeln der Oxychinoline mit concentrirter oder rauchender Salpetersäure in der Kälte oder beim schwachen Erwärmen bis zur Lösung. In den meisten der bisher studirten Fälle verläuft die Reaction unter Bildung von Mononitroderivaten. Nur das o-Oxychinolin reagirt unter Aufnahme von zwei Nitrogruppen. Das entstehende Dinitro-o-oxychinolin bildet sich auch bei der Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure auf o-Oxychinolin-a-sulfosäure, wobei eine der eintretenden Nitrogruppen die unter Abspaltung des Säurerestes frei werdende a-Stellung substituirt.

Dichlor-dinitro-o-oxytoluchinolin ist beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung von Dichlor-oxy-toluchinolin in concentrirter H_2SO_4 erhalten worden.

Von Mononitroderivaten des Carbostyrils sind gegenwärtig vier bekannt: o-Nitrocarbostyril entsteht beim Erhitzen von Nitroamidozimmtsäureamid $(NO_2)(NH_2).C_6H_3.CH:CH.CO.NH_2$ ($NO_2 : NH_2 : CH = 1:2:3$) mit Salzsäure im Rohr auf 130—140° (Miller, Kinkelin Ber. 22, 1711); m- (?) und p-Nitrocarbostyril bilden sich beim Erhitzen der beiden isomeren (α- und β-) Nitroamidozimmtsäuren mit Salzsäure auf 150°, das vierte Isomere, welches vermuthlich die Nitrogruppe im Condensationskern enthält, wird beim Behandeln von Carbostyril mit einem Gemisch von HNO_3 und conc. H_2SO_4 erhalten (Friedländer, Lazarus Ann. 229, 243, 245).

δ-Oxychinaldin nimmt beim Kochen mit starker Salpetersäure eine Nitrogruppe in die γ-Stellung des Pyridinkerns auf (Conrad, Limpach Ber. 20, 950).

Zur Darstellung amidirter Oxychinoline dienen vorzugsweise zwei Methoden.

Die eine geht von den Nitroso- oder Nitroderivaten der hydroxylirten Chinoline aus und verwandelt durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure, Zinn und Salzsäure oder ähnlichen Reductionsmitteln die stickstoffhaltigen Substituenten in Amidogruppen; auf diese Weise geht z. B. a-Nitroso- oder a-Nitro-p-oxychinolin in a-Amido-p-oxychinolin über.

Die zweite Methode beruht auf der Spaltung von Azoverbindungen der (Benzol-)Oxychinoline. — Die letzteren reagiren mit Diazochloriden oder Diazosulfosäuren in derselben Weise wie Phenole.

o-Oxychinolin verbindet sich z. B. mit Diazobenzolchlorid zu a-Benzolazo-o-oxychinolin $C_6H_5N:N.C_9H_5N(OH)$, mit p-Diazobenzolsulfosäure zu o-Oxychinolin-a-(p-)azobenzolsulfosäure $SO_3H.C_6H_5N_2.C_9H_5N(OH)$ (Ber. 21, 1644; 17, 1642). Die Azogruppe tritt hier in die zum Hydroxyl in p-Stellung befindliche a-Stelle des Benzolkerns; ist die letztere durch Alkyle oder den Pyridinkern besetzt, so tritt die Substitution in der dem Hydroxyl benachbarten Stellung ein; beispielsweise entsteht aus o-Oxy-a-toluchinolin und Diazobenzolchlorid m-Benzolazo-o-oxy-a-toluchinolin (Ber. 24, 3978), aus p-Oxychinolin und Diazobenzolchlorid a-Benzolazo-p-oxychinolin (Ber. 21, 1622; 24, 151).

Ebenso reagirt δ-Oxychinaldin mit Diazobenzolsulfosäure. Der eintretende Azorest substituirt die γ-Stellung des Pyridinkerns unter Bildung von γ-Sulfophenylazo-δ-oxychinaldin (Conrad, Limpach Ber. 21, 1970).

Behandelt man diese Azoverbindungen mit starken Reductionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure oder salzsaurer Zinnchlorürlösung, so werden sie in normaler Weise an der Stelle der doppelten Bindung gespalten unter Bildung amidirter Benzolderivate und amidirter Oxychinoline. Beispielsweise erhält man m-Amido-o-oxy-a-toluchinolin aus m-Benzolazo-o-oxy-a-toluchinolin entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5N:N.C_9H_4N(CH_3)(OH) + 2H_2 = C_6H_5NH_2 + CH_3.C_9H_4N(OH)NH_2.$$

Das in α-Stellung amidirte chinolinartige o-Hydrazinzimmtsäureanhydrid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\N(NH_2)\end{matrix}\right\rangle CO$ wird beim Zersetzen von sulfohydrazinzimmtsauren Natrium mit Salzsäure erhalten (E. Fischer, Kuzel Ann. 221, 278).

Behandelt man diejenigen Amidooxychinoline, in welchen je eine Amido- und eine Oxygruppe in p- oder o-Stellung zu einander stehen, mit sauren Oxydationsmitteln, wie Kaliumbichromat und H_2SO_4 oder Eisenchlorid, so bilden sie Chinone. So geht a-Amido-o-oxychinolin in Chinolin-a-o-chinon; a-Amido-p-oxychinolin in Chinolin-a-p-chinon über (Ber. 17, 1644; 21, 1887). m-a-Trichlor-o-ketochinolin (s. vorh.) bildet beim Behandeln mit alkoholischem Anilin a-Anilidochinolinchinonanilid $\begin{matrix}CH=C(NHC_6H_5)\\\dot{C}(=NC_6H_5)-CO\end{matrix}\Big\rangle C_5H_3N$ (Ber. 21, 2979); (m-a-Trichlor-p-ketochinolin bildet bei gleicher Behandlung o-Anilido-m-a-dichlor-p-oxychinolin $\begin{matrix}C(OH)=CCl\\\dot{C}Cl=C(NHC_6H_5)\end{matrix}\Big\rangle C_5H_3N$); o-m-a-Tetrachlor-p-ketochinolin bildet neben einander o-Anilido-m-a-trichlor-p-ketochinolin $\begin{matrix}CO-CCl_2\\\dot{C}Cl=C(NHC_6H_5)\end{matrix}\Big\rangle C_5H_3N$ und m-Chlor-p-anilidochinolin-o-a-chinonanilid $\begin{matrix}C(NHC_6H_5)-CO\\\ddot{C}Cl-C(=NC_6H_5)\end{matrix}\Big\rangle C_5H_3N$, welches letztere beim Kochen mit verdünnter NaOH und etwas Alkohol in m-Chlor-p-oxychinolin-o-a-chinonanilid $\begin{matrix}C(OH)-CO\\\ddot{C}Cl-C(NC_6H_5)\end{matrix}\Big\rangle C_5H_3N$, beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure in m-Chlor-p-oxychinolin-o-a-chinon $\begin{matrix}C(OH)-CO\\\ddot{C}Cl\text{——}CO\end{matrix}\Big\rangle C_5H_3N$ übergeht (Zincke, Müller Ann. 264, 196 ff.).

Entsprechend der grossen Reactionsfähigkeit der Substituenten des Pyridinkerns können die in β- und δ-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen durch Hydrosulfidgruppen ersetzt werden. Die Umsetzung vollzieht sich leicht und glatt beim Erhitzen der β- bezw. δ-Oxychinoline mit P_2S_5 auf 135—150°. Beispielsweise entsteht aus Carbostyril β-Thiochinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}.SH\end{matrix}\right.$, aus δ-Oxychinaldin δ-Thiochinaldin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(SH)=CH\\N=\dot{C}H\end{matrix}\right.$ (Roos Ber. 21, 619 ff.

Die (nicht weiter substituirten) Oxychinoline sind sämmtlich feste krystallinische Verbindungen, welche meist unzersetzt schmelzen und häufig unzersetzt oder unter geringer Zersetzung sublimirt oder destillirt werden können. Von den isomeren Verbindungen zeigen diejenigen, in welchen die Hydroxylgruppe die o-Stelle des Benzolkerns substituirt, auffallend niedrige Schmelzpunkte und eine relativ grosse Flüchtigkeit. Die Verbindungen sind fast sämmtlich schwer löslich in Wasser, in Alkohol lösen sie sich meist leichter als in Aether.

Ihren chemischen Eigenschaften nach zeigen sie wesentliche Unterschiede, je nach dem die Hydroxylgruppen den Benzol- oder den Pyridinkern substituiren. Die Monooxyderivate des Benzolkerns vereinigen in deutlichster Weise den Charakter von Chinolinbasen mit dem rein aromatischer Phenole. Sie lösen sich daher sowohl in verdünnten Mineralsäuren wie in Aetzalkalien zu Salzen; die mit Säuren gebildeten Salze sind krystallinische, luft- und wasserbeständige Verbindungen, die wässerigen Lösungen der Alkalisalze werden durch CO_2 zerlegt. Aus den alkalischen Lösungen fällen Metallsalze schwer lösliche Metallverbindungen aus.

In den im Pyridinkern hydroxylirten Chinolinen sind die charakteristischen Eigenschaften des Phenolhydroxyls ebenso wie die der Stammbasen wesentlich weniger ausgeprägt als in den isomeren Benzolderivaten. Die mit Säuren gebildeten Salze derselben sind gegen Wasser weit weniger beständig, die Alkalisalze werden ebenfalls leichter zersetzt. Die ausgesprochensten Unterschiede gegen die Isomeren zeigen auch hier wieder die Hydroxylderivate der β-Stellung, deren Salze durch Wasser leicht zerlegt werden (die der in δ-Stellung hydroxylirten Verbindungen sind beständiger).

Sehr bemerkenswerthe Unterschiede der isomeren, im Benzol- oder Pyridinkern hydroxylirten Oxychinoline treten bei der Aetherificirung hervor. Die Benzolderivate gehen bei der Einwirkung von Alkalien und Alkyljodiden glatt in die entsprechenden Aether über; Carbostyril liefert bei derselben Behandlung ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen, des normalen Aethers, wie $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}.OC_2H_5}$ und des entsprechenden Chinolons

$$C_6H_4\langle^{CH=CH}_{N(C_2H_5)}\rangle CO.$$

(Reine Carbostyriläther gewinnt man deshalb zweckmässiger aus den β-halogensubstituirten Chinolinbasen und Alkoholaten, Chinolone entstehen als alleinige Producte bei der Oxydation der Halogenalkylate.) Die isomeren Alkylderivate unterscheiden sich, abgesehen von der grösseren Krystallisationsfähigkeit und geringeren Flüchtigkeit der Chinolone durch ihr Verhalten gegen Mineralsäuren. Beim Erhitzen mit HCl im Rohr werden bei höherer Temperatur die normalen Aether in bekannter Weise unter Abspaltung von Halogenalkylen zersetzt, die Chinolone dagegen werden selbst bei 200° nicht verändert.

δ-Oxychinaldin bildet beim Erhitzen mit Natriummethylat und Holzgeist auf 100° als einziges Product den normalen Aether $C_6H_4\langle^{C(OCH_3)=CH}_{N=\quad\quad CH}$; er-

hitzt man diese Verbindung kurze Zeit auf 315°, so lagert sie sich in das den Chinolonen entsprechende α-Methylchinaldon $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\text{———}CH\\ N(CH_3)\text{–}\ddot{C}(CH_3)\end{matrix}\right.$ um. (Das Letztere entsteht auch beim Behandeln des Jodmethylats des δ-Oxychinaldins mit Ag_2O.)

In den dihydroxylirten Chinolinen sind die basischen Eigenschaften des Chinolinkerns stark zurückgedrängt. Die Verbindungen lösen sich nur noch in concentrirten Mineralsäuren, beim Verdünnen werden die Lösungen unter Abscheidung der freien Verbindungen zersetzt. Dagegen hat die Acidität der Körper durch den Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe eine wesentliche Verstärkung erfahren, welche die Dioxychinoline zur Zerlegung von Carbonaten befähigt.

Die vorher besprochenen Unterschiede im Verhalten der Hydroxylgruppen der beiden Kerne treten bei diesen Verbindungen noch deutlicher hervor. Bei denjenigen z. B., welche gleichzeitig je ein Hydroxyl im Benzol- und im Pyridinkern enthalten, bildet gewöhnlich nur das erstere Salze und Aether; dagegen wird bei der Einwirkung von PCl_5 meist nur das den Pyridinkern substituirende Hydroxyl durch Chlor ersetzt.

Carbostyril bildet bei der Oxydation neben anderen Producten Isatin, aus substituirten Carbostyrilen entstehen in gleicher Weise die entsprechenden Isatinabkömmlinge.

In den halogensubstituirten Derivaten sind die physikalischen Eigenschaften der Oxychinoline wenig verändert. Die Verbindungen sind ebenfalls sämmtlich krystallinisch und können meist ohne stärkere Zersetzung sublimirt werden. Die Schmelzpunkte der in o-Stellung hydroxylirten Verbindungen liegen niedriger als die der Isomeren. Die Monohalogenderivate der Oxyverbindungen des Benzolkerns bilden mit Basen und Säuren Salze. Die alkalischen Lösungen werden durch CO_2 zersetzt, die mit Säuren gebildeten Salze sind gegen Wasser beständig. Die Salze der halogensubstituirten Carbostyrile sind leichter zersetzlich; die Verbindungen lösen sich in verdünnten Alkalilaugen und in concentrirten Mineralsäuren zu Salzen; die sauren Lösungen werden bereits beim Behandeln mit reinem Wasser zersetzt.

In den Dihalogenoxychinolinen ist der basische Charakter der Oxychinoline weiterhin abgeschwächt. Die Lösungen der Verbindungen in concentrirten Mineralsäuren werden sämmtlich durch Wasser zersetzt.

Nitro- und Nitrosooxychinoline unterscheiden sich in ihrem chemischen Charakter nicht wesentlich von den Halogenderivaten. Die sauren Eigenschaften der negativen Gruppe bedingen zwar die Bildung beständiger Alkali- etc. Salze, sind jedoch (in den Monoderivaten) nicht stark genug, um den basischen Charakter der Verbindungen zu modificiren, so dass dieselben befähigt sind, mit Mineralsäuren beständige Salze zu bilden.

Eine Reihe von Nitroso- und Nitrooxychinolinen besitzt die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit, gebeizte Baumwollenfaser mit gelben oder grünen Tönen anzufärben. Von den Nitrosokörpern sind das diejenigen, in welchen die Oxy- und die Nitrosogruppe benachbarte Stellen des Chinolinkerns sub-

stituiren, von den Nitroderivaten färben vorzugsweise die Derivate des (selbst als Farbstoff wirkenden) o-Oxychinolins; ein bestimmter Einfluss der Stellung ist hierbei nicht festgestellt worden. Beispielsweise sind a-Nitro-o-oxy-m-toluchinolin und m-Nitro-o-oxy-a-toluchinolin beizuziehende Farbstoffe, während p-Nitro-a-oxy-o-toluchinolin nicht färbt (Ber. 23, 3665; 24, 150).

Von den Nitrosoderivaten des Carbostyrils sind noch diejenigen zu erwähnen, welche die substituirende Nitrogruppe in der γ-Stellung des Pyridinkerns enthalten. Die Verbindungen zerfallen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Hydroxylamin und Isatinderivate, bei der Einwirkung von Zinnchlorür und HCl wird die Nitrosogruppe durch Wasserstoff ersetzt.

Die Amidooxychinoline, welche beide Substituenten im Benzolkern enthalten, besitzen schwach saure, neben ausgeprägt basischen Eigenschaften. Die mit Alkalien gebildeten Salze sind unbeständig, die mit zwei Molecülen der Säuren entstehenden wohl charakterisirt und widerstandsfähig. Weit weniger ausgesprochen sind die basischen Eigenschaften derjenigen Verbindungen, in welchen beide Substituenten vom Pyridinkern fixirt werden. So bildet z. B. γ-(?)-Amidocarbostyril ein salzsaures Salz, welches bereits beim Waschen mit Wasser alle Säure abgiebt, γ-Amido-δ-oxychinolin bildet mit einem Molecül Säure ein Salz, das sich beim Erhitzen auf 100° zersetzt.

α-Amido-β-chinolon $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\text{———}CH\\ N(NH_2)\text{—}\dot{C}O\end{matrix}\right.$ ist in Alkalien unlöslich, löst sich in concentrirter Salzsäure und bildet bei der Einwirkung von salpetriger Säure Carbostyril.

Die aus Oxychinolinen und Diazoverbindungen gebildeten Azokörper sind Farbstoffe.

Die Chinolinchinone sind gelb oder rothgelb gefärbte Verbindungen, welche von Alkalien zersetzt werden. Mit Säuren bilden sie Salze. Schweflige Säure reducirt sie zu Dioxychinolinen. Beim Kochen mit Anilin werden sie in Chinonanilide verwandelt.

β-Oxychinolin, Carbostyril $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ N\text{—}\dot{C}.OH\end{matrix}\right.$. Beim Behandeln von Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium (Chiozza Ann. 83, 118), Eisenvitriol und Baryt (Tiemann, Oppermann Ber. 13, 2070), oder Sn und HCl (Kühner Z. 1865, 2); beim Erhitzen von o-Amidozimmtsäure mit HCl (Tiemann, Oppermann Ber. 13, 2070); Acetyl-o-amidozimmtsäure condensirt sich spontan zu Carbostyril (Baeyer Ber. 13, 115); bei andauernder Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolin (Erlenmeyer, Rosenheck Ber. 18, 3295; Einhorn, Lauch Ber. 19, 53, vgl. Roos Ber. 21, 619); beim Erhitzen von β-Chlorcarbostyril mit Wasser auf 120° (Friedländer, Ostermayer Ber. 15, 335); beim Erhitzen von carbostyrilcarbonsaurem Silber (Königs, Körner Ber. 16, 2153) oder von Oxydihydrocarbostyril (Einhorn Ber. 17, 2012); aus o-Hydrazinzimmtsäureanhydrid durch salpetrige Säure (E. Fischer Ber. 14, 481; E. Fischer, Kuzel Ann. 221, 279). Krystallisirt aus verdünnt wässeriger Lösung mit 1 H_2O in langen Fäden, aus Alkohol in grossen Prismen. Schmp. 199—200°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser.

Methyläther $C_9H_6N(OCH_3)$. Aus β-Chlorchinolin und Natriummethylat (Friedländer, Ostermayer Ber. 15, 336). Oel. Sdp. 246—247°.

Aethyläther $C_9H_6N(OC_2H_5)$. Aus β-Chlorchinolin und alkoholischer KHO (Friedländer, Ostermayer Ber. 15, 335); beim Kochen von Carbostyril mit KHO, Alkohol und C_2H_5J (Friedländer, Weinberg Ber. 15, 1422); beim Erwärmen von o-Amidozimmtsäureester mit alkoholischem $ZnCl_2$ (F., W. Ber 15, 2103); beim Erhitzen von äthoxylcinchoninsaurem Silber (Königs, Körner Ber. 16, 2155). Stark riechendes, dickflüssiges, im Kältegemisch erstarrendes Oel. Sdp. 255—256°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Phenylcarbostyril $C_9H_6N.OC_6H_5$. Beim Erwärmen von β-Chlorchinolin mit Phenol und Natrium (Friedländer, Ostermayer Ber. 15, 336). Glänzende Blättchen. Schmp. 68—69°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol.

β-Oxylepidin $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\N\text{———}\dot{C}.OH\end{matrix}$. Bei der Einwirkung von concentrirter H_2SO_4 auf Acetessigsäureanilid (Knorr Ann. 236, 83) und beim Erhitzen von β-Oxylepidin-o-carbonsaurem Silber (Reissert Ber. 24, 855). Nadeln. Schmp. 222° (K.), 223,7° (corr. R.). Siedet unter 17 mm Druck bei 270°. Destillirt unter normalem Druck unter Verkohlung oberhalb 360°. Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$, leicht in heissem Alkohol.

Methyläther $CH_3.C_9H_5N.OCH_3$. Beim Erhitzen von β-Chlorlepidin mit Kaliummethylat im Rohr auf 100° und aus Oxylepidin, KHO und CH_3J (Knorr Ann. 236, 100). Flüssig. Sdp. 275—276° (corr.).

Aethyläther $CH_3.C_9H_5N.OC_2H_5$. Beim Erhitzen von β-Chlorlepidin mit alkoholischem Kali bei 100° (Knorr Ann. 236, 110). Feine Nädelchen. Schmp. 172°. Unlöslich in Wasser und NaOH, leicht löslich in verdünnten Säuren.

p-Tolupseudocarbostyril $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\NH-\dot{C}O\end{matrix}$. Beim Kochen von p-Toluchlorcarbostyril mit Natronlauge (Einhorn, Lauch Ann. 243, 359). Krystalle. Schmp. 228°. Leicht löslich in Alkohol.

Aethylcarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_2H_5\\NH-\dot{C}O\end{matrix}$ (?). Bildet sich neben Chloräthylchinolin bei der Einwirkung von PCl_5 auf Methylhydrocarbostyril (Baeyer, Jackson Ber. 13, 120). Krystalle. Schmp. 168°.

β-Oxycumochinolin, Cumostyril $(CH_3)_2CH.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\N\text{—}\dot{C}.OH\end{matrix}$. Beim Kochen von o-Amidocumenylacrylsäure mit verdünnter HCl (Widman Ber. 19, 264). Lange Nadeln. Schmp. 168—169°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol. Löslich in Alkalien.

β-Oxy-γ-δ-dimethylchinolin, γ-δ-Dimethylcarbostyril $(CH_3)_2C_9H_4N.OH$. Beim Behandeln von Methylacetessiganilid mit concentrirter H_2SO_4 (Knorr Ann. 245, 359). Krystalle. Schmp. 262°. Schwer löslich in heisser Natronlauge.

β-Oxy-δ-o-dimethylchinolin, δ-o-Dimethylcarbostyril $(CH_3)_2C_9H_4N.OH$. Beim Behandeln von Acetessigsäure-o-toluid mit concentrirter H_2SO_4 (Knorr Ann. 245, 368; Ber. 17, 542). Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ammoniak.

β-Oxy-δ-m-dimethylchinolin, δ-m-Dimethylcarbostyril $(CH_3)_2C_9H_3N.OH$. Beim Behandeln von Acetessigester-m-toluid mit concentr. H_2SO_4 (Knorr Ann. 245, 370). Krystalle. Schmp. 220°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser.

β-Oxy-δ-p-dimethylchinolin, δ-p-Dimethylcarbostyril $(CH_3)_2C_9H_3N.OH$. Beim Behandeln von Acetessigester-p-toluid mit conc. H_2SO_4 (Knorr Ann. 245, 365). Platte glänzende Prismen. Schmp. 249—250°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, sehr schwer löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Kynurin $C_9H_7NO + 3H_2O$. Beim Schmelzen von Kynurensäure (Schmiedeberg, Schultzen Ann. 164, 158; Kretschny, M. 2, 68), bei der Oxydation von Cinchonin mit CrO_3 und H_2SO_4 und aus dem entsprechenden Chlorchinolin durch Wasser (Skraup M. 9, 821; 10, 726). Nadeln oder (wasserfrei) glänzende Prismen. Schmilzt wasserhaltig bei 52°, wasserfrei bei 201°. Siedet unter theilweiser Zersetzung oberhalb 300°. Sublimirt nur schwierig. Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn, leichter in Alkohol.

δ-Ketodihydrochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CH\\NH-CH\end{matrix}$(?). Beim Erhitzen von β-Anilidoacrylsäure auf 200° (Reissert Ber. 20, 3109) oder von Oxanilsäure auf 160—170° (R. Ber. 21, 1376). Goldgelbe Blättchen oder farblose Nädelchen. Schmp. 235°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

α-Acetylderivat $C_9H_6ON.C_2H_3O$. Beim Kochen von δ-Ketodihydrochinolin mit Essigsäureanhydrid (Reissert Ber. 21, 1378). Nädelchen. Schmp. 228°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser.

Hydrazon $C_{11}H_{11}N_3$. Beim directen Erhitzen der Komponenten (R. Ber. 21, 1378). Hellgelbe Nädelchen. Schmp. 168°. Unlöslich in Wasser, leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol.

δ-Oxychinaldin $C_9H_4<\begin{matrix}C(OH)=CH\\N=\!=\!=C.CH_3\end{matrix}+2H_2O$. Beim Erhitzen von β-Anilidocrotonsäureester auf 240° (Conrad, Limpach Ber. 20, 947; Knorr Ber. 20, 1398). Glänzende Prismen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 230—231°. Destillirt nicht unzersetzt. Löslich in Wasser, leicht in Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Schmeckt bitter.

Methyläther $C_9H_6N.OCH_3$. Beim Erhitzen von δ-Chlorchinolin mit Natriummethylat und Holzgeist auf 130° (Conrad, Limpach Ber. 20, 954). Lange Nadeln. Schmp. 82°. Sdp. 294—298°. Wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnten Säuren.

α-Methylchinaldon $C_6H_4<\begin{matrix}CO---CH\\N(CH_3)-C.CH_3\end{matrix}$. Beim Erhitzen von δ-Oxychinaldinmethyläther auf 315°, bei der Einwirkung von Ag_2O auf δ-Oxychinaldinjodmethylat (Conrad, Limpach Ber. 20, 956) oder von festem Natriumcarbonat auf δ-Oxychinaldinjodmethylat (Conrad, Eckhardt Ber. 22, 76). Nadeln. Schmp. 75°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Benzol, schwer in Aether. Schmeckt bitter. Verbindet sich mit Jodmethyl zu dem in glänzenden Nadeln (C., E.) krystallisirendem, bei 210° schmelzendem Additionsprod. $C_{11}H_{11}NO.CH_3J$.

δ-Oxychinaldinkohlensäureäthyläther $CH_3.C_9H_5N.O.CO.OC_2H_5$. Bei der Einwirkung von Chlorameisensäureester auf die Benzollösung von Natriumoxychinaldin (Conrad, Limpach Ber. 21, 1969). Glänzende Prismen. Schmp. 48°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol.

Benzoyl-δ-oxychinaldin $CH_3.C_9H_5N.O.COC_6H_5$. Aus Natriumoxychinaldin und Benzoylchlorid (Conrad, Limpach Ber. 21, 1970). Grosse Prismen. Schmp. 129°.

γ-Methyl-δ-Oxychinaldin $(CH_3)_2C_9H_4N.OH+H_2O$. Beim Erhitzen von Phenylamidomethylcrotonsäuremethylester (aus Methylacetessigsäuremethylester und Anilin oder aus Phenylamidocrotonsäuremethylester durch Natrium und Jodmethyl in Benzollösung) auf 240° (Conrad, Limpach Ber. 24, 2990). Prismen. Schmilzt oberhalb 305°, sublimirt bei 300°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

γ-Aethyl-δ-oxychinaldin $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>C_9H_4N.OH$. Beim Erhitzen von Phenylamidoäthylcrotonsäuremethylester (Conrad, Limpach Ber. 24, 2992).

o-Methyl-δ-oxychinaldin $CH_3.C_9H_5<\begin{matrix}C(OH)=CH\\N=\!=\!=C.CH_3\end{matrix}+H_2O$. Beim Erhitzen von o-Tolylamidocrotonsäureester auf 240—250° (Conrad, Limpach Ber. 21, 524). Blättchen oder Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei 120°, schmilzt bei 260—261°. Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol.

p-Methyl-δ-oxychinaldin $(CH_3)_2C_9H_4N.OH+H_2O$. Beim Erhitzen von p-Tolylamidocrotonsäureester auf 240—250° (Conrad, Limpach Ber. 21, 525). Nadeln. Verliert bei 110° das Krystallwasser. Schmp. 274—275°. Leicht löslich in siedendem Wasser.

δ-Oxy-o-m-dimethylchinaldin $(CH_3)_2C_9H_4N.OH+H_2O$. Beim Erhitzen von m-Xylyl-β-amidocrotonsäureester (aus Acetessigester und m-Xylidin) auf 240° (Conrad, Limpach Ber. 21, 526). Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 263 bis 264°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und Benzol.

δ-Oxy-o-p-a-trimethylchinaldin $(CH_3)_4.C_9H_2N.OH$. Beim Erhitzen von Cumylamidocrotonsäureester auf 250° (Conrad, Limpach Ber. 21, 529). Glänzende Prismen. Sublimirt unter teilweiser Zersetzung bei 285° ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol.

δ-Oxy-β-phenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=CH\\ N=\!=\!=C.C_6H_5\end{matrix}$. Aus δ-Oxy-β-phenylchinolin-γ-carbonsäure durch Destillation, Erhitzen mit HCl auf 150° oder Erhitzen des Silbersalzes im Wasserstoffstrom (Just Ber. 19, 1464), beim Erhitzen von Phenylamido-phenylacrylsäureester auf 250° (Conrad, Limpach Ber. 21, 521) und beim Erhitzen von Benzoylessiganilid mit H_2SO_4 (Knorr Ann. 245, 376). Blättchen. Schmp. 253°. Destillirt. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

p-Methyl-β-phenyl-δ-oxychinolin $\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}>C_9H_4N.OH$. Beim Erhitzen von p-Methyl-β-phenyl-δ-oxy-γ-carbonsäure über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen des Aethylesters derselben mit HCl auf 150° (Just Ber. 19, 1544). Blättchen. Schmp. 291°. Löslich in Alkohol.

o-Oxychinolin $C_9H_6N(OH)$. Beim wiederholten Destilliren von Oxycinchoninsäure (Weidel, Cobenzl M. 1, 862); beim Schmelzen von o-Chinolinsulfosäure mit NaOH (Bedall, O. Fischer Ber. 14, 443, 1366); beim Erhitzen von o-Amidophenol mit Glycerin, o-Nitrophenol und H_2SO_4 (Skraup, M. 3, 536). Lange, prismatische Nadeln. Schmp. 75—76° (B., F.), 73—74° (Sk.). Sdp. 266,6° (corr.) bei 752 mm. Sublimirt leicht; destillirt mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

Methyläther $C_9H_6N.OCH_3$. Beim Erhitzen von o-Amidoanisol mit Glycerin, o-Nitranisol und H_2SO_4 (Skraup M. 3, 536) und aus o-Oxychinolin mit Alkali und Methyljodid (Bedall, O. Fischer Ber. 14, 2570). Fluorescirendes Oel. Sdp. 265 bis 268°. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Aethyläther $C_9H_6N.OC_2H_5$. Aus o-Oxychinolin mit KHO, Alkohol und Aethylbromid (O. Fischer Ber. 16, 717; 17, 759). Nadeln. Sdp. 285—287° bei 718 mm. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Acetat $C_9H_6N.OC_2H_3O$. Aus o-Oxychinolin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Skraup M. 3, 540). Flüssig. Sdp. 280°.

Benzoat $C_9H_6N.OC_7H_5O$. Aus o-Oxychinolin und Benzoylchlorid (Bedall, Fischer Ber. 14, 1367). Glänzende Krystalle. Schmp. 118—120°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

o-Oxychinolinkohlensäureäthyläther $C_9H_6N.O.CO.OC_2H_5$. Beim Erhitzen von o-Oxychinolin mit Chlorameisensäureester (Lippmann, M. 8, 439). Prismen. Schmp. 105°.

o-Oxychinaldin $CH_3.C_9H_5N.OH$. Beim Schmelzen von o-Chinaldinsulfosäure mit KHO, beim Erhitzen von o-Amidophenol mit Paraldehyd und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 1706) und beim Erhitzen eines Gemenges von o-Amidophenol mit Milchsäure, o-Nitrophenol und H_2SO_4 (Wallach, Wüsten Ber. 16, 2010). Prismen. Schmp. 74°. Sdp. 266—267°. Sublimirt bei 100°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Benzol, Aether und heissem Alkohol.

Methyläther $CH_3.C_9H_5N.OCH_3$. Aus o-Oxychinaldin, KHO und CH_3J und beim Erhitzen von o-Anisidin mit Paraldehyd und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 1707). Krystalle. Schmp. 125°. Sdp. 282°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heissem Benzol.

o-(?)-Oxylepidin $CH_3.C_9H_5N.OH$. Beim Schmelzen einer aus Lepidin durch Erwärmen mit reiner H_2SO_4 auf 300° dargestellten Sulfosäure mit Kali-Natron (Busch, Königs Ber. 23, 2686). Schwach grünlich gefärbte Krystalle. Schmp. 141°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Essigäther, löslich in siedendem Alkohol und Wasser.

o-Oxy-m-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.OH$. Aus v-Amido-o-kresol ($NH_2:OH:CH_3 = 1:2:3$) mit Glycerin, Pikrinsäure und H_2SO_4 (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3663). Lange, farblose Nadeln. Schmp. 72—74°. Destillirt und sublimirt unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in verdünntem Alkohol.

o-Oxy-p-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.OH$. Beim Schmelzen von p-Toluchinolin-o-sulfosäure mit Natron (O. Fischer, Wittmack Ber. 17, 441; Herzfeld Ber. 17, 1552), aus o-Amido-p-toluchinolin durch Diazotiren etc. (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3671). Kleine Nadeln. Schmp. 95—96°. Destillirt und sublimirt unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Methyläther $CH_3.C_9H_5N.OCH_3$. Aus o-Oxy-p-toluchinolin mit KHO, Methylalkohol und CH_3J (Herzfeld Ber. 17, 1553). Flüssig.

o-Oxy-a-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.OH$. Beim Erhitzen von Amido-p-kresol mit Glycerin, Pikrinsäure und Schwefelsäure (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3666). Lange farblose Nadeln. Schmp. 122—124°. Sublimirt und destillirt unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in verdünntem Alkohol, in Säuren und Alkalien.

o-Oxy-β-δ-Dimethylchinolin $(CH_3)_2.C_9H_4N.OH$ Beim andauernden Erhitzen von HCl-o-Amidophenol mit Aceton auf 170—180° und beim Erwärmen von HCl-o-Amidophenol mit Aceton, Paraldehyd und HCl (Engler, Bauer Ber. 22, 210). Prismen. Schmp 65°. Sdp. 281°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

o-Methoxy-p-phenylchinolin $C_6H_5.C_9H_5N.OCH_3$. Beim Erhitzen von o-Methoxy-p-phenylchinolincarbonsäure über den Schmelzpunkt (Döbner Ann. 249, 108). Oel.

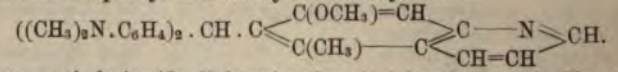
m-Oxychinolin $C_9H_6N.OH$. Beim Schmelzen von m-Chinolinsulfosäure mit Natron (O. Fischer Ber. 15, 1979) und beim Erhitzen von m-Amidophenol mit Glycerin, m-Nitrophenol und H_2SO_4 (Skraup M. 3, 559). Prismen. Bräunt sich bei 200° und schmilzt unter totaler Zersetzung bei 235—238°. Sublimirt bei raschem Erhitzen unzersetzt. Schwer löslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in Alkohol.

Methyläther $C_9H_6N.OCH_3$. Aus m-Oxychinolin, CH_3J und KHO (O. Fischer Ber. 15, 1979). Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275° bei 720 mm. Mit Wasserdampf flüchtig.

Benzoat $C_9H_6N.OC_7H_5O$ (Skraup M. 3, 567). Prismen. Schmp. 88—89°. Leicht löslich in Alkohol.

m-Oxychinaldin $CH_3.C_9H_5N.OH$. Beim Schmelzen von m-Chinaldinsulfosäure mit KHO (Döbner, Miller Ber 17, 1709, vgl. Rist Ber. 23, 3488). Blättchen. Erweicht gegen 200°, schmilzt bei 232—234°. Destillirt fast unzersetzt. Wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Tetramethyldiamidodiphenyl-m-methoxy-a-toluchinylmethan



Aus Tetramethyltriamido-diphenylmethoxyltolylmethan nach Skraup (Nölting, Schwartz Ber. 24, 3143). Weisse Nadeln. Schmp. 183°. Löslich in Benzol-Ligroïn.

p-Oxychinolin $C_9H_6N.OH$. Beim Erhitzen von Oxycinchoninsäure (Weidel M. 2, 575) oder von Xanthochinsäure (Skraup M. 4, 696), beim Schmelzen von Chinolin-p-sulfosäure mit Kali (Fischer, Wittmack Ber. 17, 440); beim Erhitzen von HCl-p-Amidophenol mit Glycerin, p-Nitrophenol und H_2SO_4 (Skraup M. 3, 545). Kleine Prismen. Schmp. 193°. Siedet oberhalb 360°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, wenig in Alkohol, leicht in Säuren und Alkalien.

Methyläther, p-Chinanisol $C_9H_6N\ OCH_3$. Aus p-Oxychinolin mit KHO und CH_3J (Skraup M. 3, 544) und beim Erhitzen von p-Anisidin mit Glycerin, p-Nitranisol und H_2SO_4 (Skraup M. 6, 762). Flüssig. Siedet fast unzersetzt bei 304 bis 305° bei 740 mm, unzersetzt bei 193° und 50 mm, bei 186° und 35 mm. Färbt sich an der Luft grün, dann violett.

Acetat $C_9H_6N.OC_2H_3O$. (Skraup M. 3, 555.) Krystalle (bleibt leicht flüssig). Schmp. 36—38°. Sdp. 298°. Löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Benzoat $C_9H_6N.OC_7H_5O$ (Skraup M. 3, 556). Nadeln. Schmp. 230—231°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig.

p-Oxychinaldin $CH_3.C_9H_5N.OH$. Beim Erhitzen von p-Amidophenol mit Paraldehyd und HCl und beim Schmelzen von p-Chinolinsulfosäure mit Kali (Döbner,

Miller Ber. 17, 1708). Spiesse. Schmp. 213°. Destillirt fast unzersetzt. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

p-Oxylepidin $CH_3.C_9H_5N.OH$. Beim Kochen von p-Methoxylepidin mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (Königs Ber. 23, 2676) und beim Schmelzen von Lepidinsulfosäure mit Natron (Busch, Königs Ber. 23, 2684). Farblose Nadeln. Schmilzt bei 216—218° unter Bräunung und Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser.

p-Methoxylepidin $CH_3.C_9H_5N.OCH_3 + H_2O$. Beim 11 stündigen Erhitzen des Chlorzinkdoppelsalzes des Chinens mit Wasser auf 190—200° (Königs Ber. 23, 2673) und beim Erhitzen von Chininsulfat mit Aetzkali und etwas Wasser auf 210—220° (Königs Ber. 23, 2675, vgl. Krakau Ber. 18, 1934). Farblose Nädelchen. Schmp. 50—52°. Löslich in heissem verdünnten Alkohol.

p-Oxy-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.OH$. Beim Schmelzen von o-Toluchinolin-p-sulfosäure mit NaOH (Herzfeld Ber. 17, 903). Nadeln. Schmp. 200°.

p-Oxy-β-δ-dimethylchinolin $(CH_3)_2C_9H_4N.OH$. Beim Erhitzen von p-Amidophenol mit Aceton auf 130° und von p-Amidophenol mit Aceton, Paraldehyd und HCl (Engler, Bauer Ber. 22, 218). Prismen oder Täfelchen. Schmp. 214°. Siedet oberhalb 360° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, schwer in Aether, leicht in Alkohol und Aceton.

p-Methoxy-β-phenylchinolin $C_6H_5.C_9H_5N.OCH_3$. Beim Erhitzen von p-Methoxy-β-phenylchinolincarbonsäure (Döbner Ann. 249, 106). Blättchen. Schmp. 133°.

p-Methoxy-β-(m)-nitrophenylchinolin $(^3)NO_2.C_6H_4(^1)C_9H_5N.OCH_3$. Beim Erhitzen von m-Nitrozimmtaldehyd mit p-Anisidin und concentrirter HCl auf 160° (Miller, Kinkelin Ber. 20, 1919). Glänzende Nadeln. Schmp. 130°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

p-Methoxy-β-(m)-amidophenylchinolin $NH_2.C_6H_4.C_9H_5N.OCH_3$. Aus der Nitroverbindung durch $SnCl_2$ und HCl (Miller, Kinkelin Ber. 20, 1920). Nadeln. Schmp. 127°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

p-Methoxy-β-(m)-oxyphenylchinolin $OH.C_6H_4.C_9H_5N.OCH_3$. Aus der Amidoverbindung durch Diazotiren etc. (Miller, Kinkelin Ber. 20, 1922). Blättchen. Schmp. 188°.

p-Oxy-β-(p)-amidophenylchinolin $NH_2.(^4)C_6H_4.(^1)C_9H_5N.OH$. Entsteht neben Amidophenylchinolin beim Einleiten von Sauerstoff in ein auf 220° erhitztes Gemisch von HCl-p-Oxychinolin, HCl-Anilin, Anilin und platinirtem Asbest (Weidel, Georgievics M. 9, 146). Gelbe Nadeln. Bräunt sich bei 250°, schmilzt gegen 294° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether und Benzol, leicht in Alkalien und Säuren.

Diacetylderivat $C_2H_3O.NH.C_6H_4.C_9H_5N.O.C_2H_3O$. Aus Oxy-amidophenylchinolin und Essigsäureanhydrid (Weidel, Georgievics M. 9, 149). Dünne Blättchen. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

p-Oxy-β-(p)-oxyphenylchinolin $(_4)OH.C_6H_4.(^1)C_9H_5N.OH$. Aus p-Oxy-$\beta$-(p)-amidophenylchinolin durch Diazotiren etc. (Weidel, Georgievics M. 9, 150). Nadeln. Schmp. 247°. Fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol.

a-Oxychinolin $C_9H_6N.OH$. Beim Schmelzen von a-Chinolinsulfosäure oder Pseudochinolin-a-sulfosäure mit Kali (Riemerschmied Ber. 16, 721; Lellmann Ber. 20, 2174), durch Diazotiren etc. von a-Amidochinolin (Skraup M. 5, 533). Glänzende Blättchen. Bräunt sich bei 210°, schmilzt bei 224°. Löslich in Alkohol, schwer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Löslich in Soda.

a-Oxy-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.OH$. Beim Schmelzen von o-Toluchinolin-a-sulfosäure mit Kali (Herzfeld Ber 17, 905, 1551; Farbwerke Höchst D. R. P. No. 29123); aus a-Amido-o-toluchinolin durch Diazotiren etc. (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3675). Farblose Nadeln. Schmilzt, schnell erhitzt, bei 262 bis 263°, beim langsamen Erhitzen schwärzt es sich gegen 240° (N., T.), Schmp. 245—248° (H.). Schmp. 238° (F. H.). Sublimirt. Löslich in Alkohol.

Methyläther $CH_3.C_9H_5N.OCH_3$. Aus a-Oxytoluchinolin, KHO und CH_3J (Herzfeld Ber. 17, 1551). Flüssig. Siedep. 225—230°.

a-Oxy-p-toluchinolin $CH_3.C_9H_5N.OH$. Aus a-Amido-p-toluchinolin durch Diazotiren (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3658). Farblose Nadeln. Schmp. 230°.

Mono-acetyl-α-dioxychinolin $C_9H_5N(OH)(OC_2H_3O)$. Beim Erhitzen von HCl-α-Dioxychinolin mit Acetylchlorid auf 180° (La Coste, Valeur Ber. 20, 1822). Feine Nadeln. Schmp. 115—117°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Dibenzoylderivat $C_9H_5N(O.C_7H_5O)_2$. Aus HCl-α-Dioxychinolin und Benzoylchlorid (La Coste, Valeur Ber. 20, 1822). Nadeln. Schmp. 130—134°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Dioxychinolin (β) $C_9H_5N(OH)_2$. Beim Erhitzen von β-chinolindisulfosaurem Kalium mit KHO auf 250—255° (La Coste, Valeur Ber. 20, 3200). Nadeln. Schmp. 68°. Sublimirt. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Dioxychinolin (a) $C_9H_5N(OH)_2$. Beim Schmelzen von a-Chinolinsulfosäure oder von a-Oxychinolin mit KHO (Lellmann Ber. 20, 2174). Grünliche braun-glänzende Nadeln. Bräunt sich von 260° an, ist bis 320° noch nicht geschmolzen. Ziemlich schwer löslich.

γ-δ-Dioxycarbostyril $C_6H_4\begin{cases}C(OH)=C(OH)\\ N=\!=\!=\dot{C}(OH)\end{cases}$. Beim Behandeln von Nitroso-δ-oxycarbostyril mit $SnCl_2$ und HCl (Baeyer, Homolka Ber. 16, 2218). Lange Nadeln. Bräunt sich bei 260°, schmilzt nicht bei 310°. Schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol.

γ-δ-Dioxy-α-methylchinolon $C_6H_4\begin{cases}C(OH)=C(OH)\\ N(CH_3)-CO\end{cases}$. Beim Erwärmen von Nitroso-δ-oxy-α-methylchinolon mit $SnCl_2$ (Friedländer, Müller Ber. 20, 2015). Nadeln. Zersetzt sich gegen 200°. Schwer löslich in Wasser, Benzol und $CHCl_3$, löslich in Alkohol.

γ-δ-Diketo-α-methylchinolon, Methylpseudochinisatin $C_6H_4\begin{cases}CO-\!-\!-CO\\ N(CH_3)-\dot{C}O\end{cases}$. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung von γ-δ-Dioxy-α-methylchinolon mit $FeCl_3$ (Friedländer, Müller). Schmp. 120—122°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

β-Thiochinolin $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ N=\!=\dot{C}.SH\end{cases}$. Beim Erhitzen von Carbostyril mit P_2S_5 auf 135—145° (Roos Ber. 21, 620). Gelbe Blättchen. Schmp. 174°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Aethyläther $C_9H_6N.SC_2H_5$. Aus β-Thiochinolin mit C_2H_5J und Alkohol bei 100° (Roos Ber. 21, 623). Flüssig. Das HJ-Salz schmilzt bei 154°.

Sulfid $C_9H_6N.S.S.C_9H_6N$. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung von Thiochinolin mit H_2O_2 (Roos Ber. 21, 622). Blättchen. Schmp. 137°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$.

δ-Thiochinaldin $C_6H_4\begin{cases}C(SH)=CH\\ N=\!=\dot{C}.CH_3\end{cases} + H_2O$. Beim Erhitzen von δ-Oxychinaldin mit P_2S_5 auf 150° (Roos Ber. 21, 629). Gelbe Prismen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 187°; (205—210, Conrad, Limpach Ber. 21, 1972). Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser.

Aethyläther $CH_3.C_9H_5N.S.C_2H_5$. Aus Thiochinaldin, Natriumäthylat und Aethyljodid (Roos Ber. 21, 629). Prismen. Schmp. 56°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-Thiolepidin $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)=CH\\ N=\!=\dot{C}.SH\end{cases}$. Beim Erhitzen von β-Oxylepidin mit P_2S_5 auf 140—150° (Roos Ber. 21, 625). Braune Nadeln. Schmp. 253°. Sublimirt unter teilweiser Zersetzung in gelben Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Aethyläther $CH_3.C_9H_5N.SC_2H_5$. Aus β-Thiolepidin, C_2H_5J und Alkohol bei 100° (Roos Ber. 21, 627). Flüssig. Das HJ-Salz bildet bei 240° schmelzende Nadeln.

Sulfid $CH_3.C_9H_5N.S.S.C_9H_5N.CH_3$. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung von β-Thiolepidin mit H_2O_2 (Roos Ber. 21, 627). Blättchen. Schmp. 167°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ber. 21, 302). Nadeln. Schmilzt bei 217,5—220° unter Bräunung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton und Eisessig.

Bz-Oxycarbostyril $OH.C_6H_3\langle^{CH=CH}_{N=C.OH}$ (?). Bildet sich neben δ-Oxycarbostyril beim Erhitzen von δ-Chlor- oder δ-Bromcarbostyril mit Kali auf 200° (Friedländer, Weinberg Ber. 15, 2684). Nadeln. Schmp. 189°. Leicht löslich in organischen Solventien.

Oxycarbostyril $C_9H_5N(OH)_2$. Beim Behandeln von o-Nitrozimmtsäureester mit alkoholischem Schwefelammonium (Friedländer, Ostermayer Ber. 14, 1918). Sublimirt in feinen Nadeln. Schmp. 190,5°. Schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_9H_5N(OH)(OC_2H_5)$. Aus Oxycarbostyril mit KHO, Alkohol und C_2H_5J (Friedländer, Ostermayer Ber. 14, 1918). Dicke Prismen. Schmp. 73°. Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien.

δ-Oxy-o-methoxy-chinaldin $CH_3.C_9H_4N(OH)(OCH_3) + H_2O$. Beim Erhitzen des aus Acetessigester und o-Anisidin erhaltenen o-Methoxyphenylamidocrotonsäureesters auf 260° (Conrad, Limpach Ber. 21, 1654). Lange Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 229°.

δ-Oxy-p-methoxychinaldin $CH_3.C_9H_4N(OH)(OCH_3)$. Beim Erhitzen des aus Acetessigester und p-Anisidin entstehenden p-Methoxy-phenylamidocrotonsäureesters auf 260° (Conrad, Limpach Ber. 21, 1650). Krystalle. Schmilzt beim raschen Erhitzen unter geringer Zersetzung bei 290°. Wenig löslich in siedendem Wasser.

δ-p-Dimethoxychinaldin $CH_3.C_9H_4N(OCH_3)_2$. Beim Erhitzen von δ-Oxy-p- methoxychinaldin mit Natriummethylat und CH_3J auf 140° (Conrad, Limpach Ber. 21, 1652). Nadeln oder Prismen. Schmp. 94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol.

p-Methoxy-α-methylchinaldon $CH_3O.C_6H_3\langle^{CO\text{——}CH}_{N(CH_3)-\ddot{C}(CH_3)}$. Beim Behandeln von δ-Oxy-p-methoxychinaldinjodmethylat mit Ag_2O oder beim Erhitzen desselben mit wässerigem Natriumbicarbonat (Conrad, Limpach Ber. 21, 1652). Nädelchen. Schmp. 149°. Wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, Benzol und Essigäther.

o-m-Dimethoxychinolin (?) $C_9H_5N(OCH_3)_2$. Beim Erhitzen des Zinndoppelsalzes der Amidoveratrumsäure mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Goldschmiedt M. 8, 343). Das HC-Salz bildet feine Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind.

o-a-Dioxychinolin $C_9H_5N(OH)_2$. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Chinolinchinon mit schwefliger Säure (O. Fischer, Renouf Ber. 17, 1645). Nadeln. Zersetzt sich gegen 220°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Benzol.

o-a-(?)-Dioxychinolin $C_9H_5N(OH)_2$. Beim Schmelzen von o-Oxychinolin-a-sulfosäure mit Kali (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 40). Feine Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 270°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Säuren, schwerer in Benzol und $CHCl_3$.

Methylen-m-p-dioxychinaldin $CH_2\langle^{O}_{O}\rangle C_{10}H_7N$. Bei der Reduction von o-Nitropiperonylsäuremethylketon (Haber Ber 24, 623). Weisse Nadeln. Schmp. 152°. Schwer löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, Benzol etc.

Dioxychinolin (α) $C_9H_5N(OH)_2$. Beim Erhitzen von α-chinolindisulfosaurem Kalium mit KHO auf 260° (La Coste, Valeur Ber. 19, 997; 20, 1820). Kurze Säulen. Schmp. 130—136°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, leicht in Alkohol.

Methyläther $C_9H_5N(OH)(OCH_3)$. Aus HCl-α-Dioxychinolin, KHO, Methylalkohol und CH_3J (La Coste, Valeur Ber. 20, 1823). Dickflüssiges Oel. Löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und in Alkalien.

Dimethyläther $C_9H_5N(OCH_3)_2$. Aus HCl-α-Dioxychinolin mit KHO, Methylalkohol und CH_3J (La Coste, Valeur Ber. 20, 1824). Flüssig. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien.

heissem Wasser oder Essigäther), oder bei 115° schmelzende Blättchen (aus Eisessig). Löslich in Natronlauge.

Verbindung (a)$Cl.C_6H_3\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}.OCl}$. Aus a-Chlorchinolin durch Borsäure und Chlorkalk (E., L. Ann. 243, 357). Nadeln. Schmp. 155°.

Dichlorcarbostyril $C_9H_4NCl_2.OH$. Beim Kochen von Carbostyril in Eisessig mit Kaliumchlorat und HCl (Friedländer, Weinberg Ber. 15, 1425). Feine Nadeln. Schmp. 249°. Schwer löslich in Eisessig.

δ-Brom-α-chlor-β-chinolon $C_6H_4\langle^{CBr=CH}_{NCl-CO}$. Beim Behandeln von δ-Bromchinolin mit Borsäure und Chlorkalk (Decker, J. pr. (2) 45, 48). Spiesse. Schmilzt rasch erhitzt gegen 170°, erstarrt bei höherer Temperatur und schmilzt dann bei 222°.

γ-δ-Dichlor-o-Tolucarbostyril $CH_3.C_9H_3NCl_2(OH)$. Beim 5stündigen Erhitzen von β-γ-δ-Trichlor-o-toluchinolin mit verdünnter HCl auf 180° (Rügheimer, Hoffmann Ber. 18, 2985). Kleine Nadeln. Schmp. 287—288°. Sublimirt. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol.

γ-δ-Dichlor-p-tolucarbostyril $CH_3.C_9H_3NCl_2(OH)$. Beim 5stündigen Erhitzen von β-γ-δ-Trichlor-p-toluchinolin mit verdünnter HCl auf 180° (Rügheimer, Hoffmann Ber. 18, 2981). Feine Nädelchen. Schmilzt unter Bräunung bei 290 bis 292°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Tribromoxylepidin $CH_3.C_9H_2NBr_3(OH)$. Beim Kochen von Cinchonin oder Cinchen mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 und Behandeln des neben Cinchoninsäure entstehenden Products mit Bromwasser (Comstock, Königs Ber. 17, 1991). Krystalle. Schmilzt nicht bei 280°. Sublimirt. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, leichter in Eisessig.

Tribromkynurin $C_9H_3NBr_3.OH$. Aus Tetrabromkynurin beim Kochen mit Alkohol (Brieger, Z. phys. Chem. 4, 89). Farblose Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, löslich in Alkalien; das aus Kynurin mit Bromwasser erhaltene flockige Product giebt beim Kochen mit Alkohol ein mit dem vorstehenden wahrscheinlich identisches Tribromkynurin.

Tetrabromkynurin $C_9H_3NBr_4.OH$. Beim Erwärmen von Kynurensäure mit Bromwasser (Brieger). Gelbes Krystallpulver. Wird durch Alkohol und Alkalien zersetzt.

Tetrachloroxykynurin $C_9H_3NCl_4O_2$. Beim Eintragen von $KClO_3$ in ein Gemenge von Kynurensäure mit HCl (Jaffé, Z. phys. Chem. 7, 399). Gelbe Blättchen oder orangefarbene dicke Prismen. Schmp 179°. Sublimirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

β-Chlor-γ-äthyl-δ-oxychinolin $C_6H_4\langle^{C(OH)=C.C_2H_5}_{N=\dot{C}Cl}$. Beim Eintragen von PCl_5 in ein Gemisch von äthylmalonsaurem Anilin mit Benzol (Rügheimer, Schramm Ber. 20, 1236; 21, 300). Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 248°. Leicht löslich in Alkohol und Soda.

β-Chlor-γ-äthyl-δ-oxy-o-toluchinolin $CH_3.C_6H_3\langle^{C(OH)=C.C_2H_5}_{N=\dot{C}Cl}$. Beim Eintragen von PCl_5 in ein Gemenge von äthylmalonsaurem o-Toluidin mit Benzol (Rügheimer, Schramm Ber. 21, 301). Lange Nadeln. Schmp. 225—225,5°. Leicht löslich in Alkohol.

Dibrom-δ-oxychinaldin $CH_3.C_9H_3NBr_2.OH$. Beim Behandeln von δ-Oxychinaldin mit Bromwasser in der Kälte (Epstein Ber. 20, 949).

β-γ-Dichlor-δ-oxy-o-toluchinolin $CH_3.C_6H_3\langle^{C(OH)=CCl}_{N=\dot{C}Cl}$. Beim Behandeln von saurem malonsaurem o-Toluidin mit PCl_5 (Rügheimer, Hoffmann Ber. 18, 2983). Kleine Nadeln. Schmp. 245°. Fast unlöslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Eisessig.

Tribrom-δ-oxychinaldin $CH_3.C_9H_2NBr_3(OH)$. Aus Oxychinaldin durch überschüssiges Bromwasser (Epstein Ber. 20, 949). Schmp. 275°. Unlöslich in Alkohol, löslich in Kalilauge.

Chlor-o-oxychinolin $C_9H_5NCl.OH$. Beim Einleiten von Chlor in die kalte Eisessiglösung von o-Oxychinolin, neben Dichloroxychinolin (Hebebrand Ber. 21, 2979). Kleine Nadeln. Schmp. 129—130°. Das HCl-Salz bildet gelbe bei 253° schmelzende Nadeln.

Brom-o-oxychinolin $C_9H_5NBr(OH)$. Beim Erhitzen von Bromoxychinolincarbonsäure auf 200° (Schmitt, Engelmann Ber. 20, 2694). Nadeln. Schmp. 119—120°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol.

a-Brom-o-oxychinolin $C_9H_5NBr.OH$. Entsteht neben m-a-Dibromchinolin beim Bromiren von o-Oxychinolin für sich oder in Lösung; aus a-Amido-o-oxychinolin durch Diazotiren etc. und aus o-Oxy-m-a-bromanilin nach Skraup (Claus, Howitz J. pr. (2) 44, 444). Kleine, fast farblose Nädelchen oder glänzende Nadeln. Schmp. 124°. Sublimirt unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig.

m-a-Dichlor-o-oxychinolin $C_9H_4NCl_2.OH$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung von o-Oxychinolin (Hebebrand Ber. 21, 2980). Lange feine Nadeln. Schmp. 179—180°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Acetylderivat $C_9H_5NCl_2.OC_2H_3O$ (ibid.). Kleine Krystalle. Schmp. 97—98°.

m-a-Dibrom-o-oxychinolin $C_9H_4NBr_2(OH)$. Entsteht neben a-Brom-o-oxychinolin beim Bromiren von o-Oxychinolin (Bedall, Fischer Ber. 14, 1367; Cl., H. J. pr. (2) 44, 444), bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung von o-Oxychinolin-a-sulfosäure (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 36) und beim Erwärmen von o-Oxychinolincarbonsäure mit Eisessig und Brom (Schmitt, Engelmann Ber. 20, 2694). Gelbliche feine Nadeln. Schmp. 196°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ etc.

o-Oxy-δ-p-a-Tribromchinolin $C_9H_3NBr_3(OH)$. Bei der Einwirkung von PBr_5 auf o-Oxychinolin-a-sulfosäure (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 39; Claus, Heermann J. pr. (2) 42, 342). Lange farblose Nadeln. Schmp. 172—173°. Nur in concentrirten Säuren löslich

Trichlor-o-oxychinolin $C_9H_3NCl_3(OH)$. Beim Kochen von Trichlorketochinolin mit Wasser, Alkohol oder verdünnten Säuren (Hebebrand Ber. 21, 2981). Lange Nadeln. Schmp. 213—214°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Acetylderivat $C_9H_3NCl_3.OC_2H_3O$. Krystalle. Schmp. 172—173° (Hebebrand).

Trichlorketochinolin $\begin{matrix} CH{=}CCl{-}C{=}CH{-}CH \\ \dot{C}Cl_2{-}CO{-}\dot{C}{=}N{-}\dot{C}H \end{matrix}$ Das HCl-Salz bildet sich bei der Einwirkung überschüssigen Chlors auf eine kalte Eisessiglösung von o-Oxychinolin (Hebebrand Ber. 21, 2983). Glänzende Nadeln. Schmilzt bei 98°, wird bei höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann bei 170° unter Zersetzung. Wird durch Wasser und Alkohol in Dichloroxychinolin verwandelt.

Pentachlorketochinolin $\begin{matrix} CHCl{-}CCl_2{-}C{=}CH{-}CH \\ CCl_2{-}CO{-}\dot{C}{=}N{-}\dot{C}H \end{matrix}$. Beim 6stündigen Erhitzen von HCl-Trichlorketochinolin mit Braunstein und HCl (Hebebrand Ber. 21, 2988).

a-Anilido-chinolinchinonanilid $\begin{matrix} CH{=}C(NHC_6H_5){-}C{=}CH{-}CH \\ C(=NC_6H_5){-}CO{-}\dot{C}{=}N{-}\dot{C}H \end{matrix}$. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von HCl-Trichlorketochinolin mit Anilin (H. Ber. 21, 2986). Rothe glänzende Blättchen. Schmp. 222°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Brom-m-oxychinolin $C_9H_5NBr.OH$. Beim Behandeln von HCl-m-Oxychinolin mit 2 Mol. Brom wird ein krystallinisches Perbromid gefällt, welches sich in Alkohol zu $HBr.C_9H_5NBr.OH$ löst. Letzteres bildet mikroskopische Krystallkörner, welche unter Bräunung bei 272—275° schmelzen.

a-Chlor-p-oxychinolin $C_9H_5NCl.OH$. Beim Einleiten von Chlor in die abgekühlte Eisessiglösung von p-Oxychinolin (Zincke, Müller Ann. 264, 210). Lange, fast farblose Nadeln. Sublimirt unzersetzt. Löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_9H_5NCl.OC_2H_3O$ (Z., M. Ann. 264, 213). Lange farblose Nadeln. Schmp. 102°. Löslich in Alkohol.

a-Brom-p-oxychinolin $C_9H_6NBr.OH$. Beim Behandeln der Lösung von p-Oxychinolin in Alkohol, Eisessig etc. mit Brom (Skraup M. 3, 353; Claus, Howitz J. pr. (2) 44, 439) und aus m-Brom-p-oxyanilin mit Glycerin H_2SO_4 etc. (Cl., H.

J. pr. (2) 44, 441). Nadeln oder Flocken. Schmp. 184—185° (Sk.), 186° (Cl., H.). Sublimirt unzersetzt. Löslich in Alkohol.

Dibrom-p-oxychinolin $C_9H_4NBr_2.OH$. Beim Behandeln von p-Oxychinolinsulfosäure mit Brom (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 160). Feine gelbe Nadeln. Unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Alkohol und Alkalien.

δ-Chlor-p-methoxychinaldin $CH_3.C_9H_4NCl.OCH_3$. Beim Erhitzen von δ-p-Dioxychinaldin-p-methyläther mit PCl_5 (Conrad, Limpach Ber. 21, 1651). Prismen. Schmp. 100°. Sdp. 295—302°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

m-a-Dichlor-p-oxychinolin $C_9H_4NCl_2.OH$. Beim Erhitzen von Tetrachlorhydrochinolin mit Natriumbisulfit (Zincke, Müller Ann. 264, 213). Farblose Nadeln. Schmp. 217°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_9H_4NCl_2.OC_2H_3O$ (Ann. 264, 215). Farblose kleine Nadeln. Schmp. 130°.

o-m-a-Trichlor-p-oxychinolin $C_9H_3NCl_3.OH$. Beim Kochen von Tetrachlorketochinolin mit Wasser und Natriumbisulfit (Zincke, Müller Ann. 264, 215). Feine weisse Nadeln. Schmp. 244°. Löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Acetylderivat $C_9H_3NCl_3.OC_2H_3O$ (Ann. 264, 216). Feine weisse Nadeln. Sintert bei 130°, schmilzt bei 139°.

m-Chlor-a-dichlor-p-ketochinolin $\begin{matrix}CO-CCl_2-C=CH-CH\\ \dot{C}Cl=CH-\dot{C}=N-\ddot{C}H\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Tetrachlorketohydrochinolin mit Wasser (Z., M. Ann. 264, 216). Monocline (?) Krystalle oder lange farblose Nadeln. Schmp. 105—106°. Leicht löslich in heissem Alkohol, $CHCl_3$ und CS_2.

m-a-Dichlor-o-anilido-p-oxychinolin $\begin{matrix}C(OH)=CCl-\!\!-\!\!-C=CH-CH\\ \dot{C}Cl=C(NHC_6H_5)-\dot{C}=N-\!\!-\ddot{C}H\end{matrix}$. Beim Erhitzen von m-a-Trichlorketochinolin mit alkoholischem Anilin (Z., M. Ann. 264, 219). Krystallisirt in farblosen Nadeln oder orangefarbenen bis dunkelrothen Würfeln. Schmp. beider Modificationen 154°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Alkali.

Acetylderivat $C_{15}H_9N_2Cl_2\ OC_2H_3O$ (Ann. 264, 220). Glänzende gelbe Blättchen. Schmp. 170°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

o-m-a-Tetrachlor-p-ketochinolin $\begin{matrix}CO-CCl_2-C-CH=CH\\ \dot{C}Cl=CCl-\dot{C}-N=\!\!=\dot{C}H\end{matrix}$. Bei der Einwirkung von Chlor auf Trichloroxychinolin (Zincke, Müller Ann. 264, 221). Hellgelbe durchsichtige Tafeln. Schmp. 82—83°. Zersetzt sich bei 200°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig.

o-Anilido-m-a-trichlor-p-ketochinolin $\begin{matrix}CO-CCl_2-\!\!-\!\!-C-CH=CH\\ \dot{C}Cl=C(NHC_6H_5)-\dot{C}-N=\!\!=\dot{C}H\end{matrix}$. Bei der Einwirkung von Anilin auf die alkoholische Lösung von Tetrachlorketochinolin (Z., M. Ann. 264, 224). Harte, bräunliche gelbe Prismen. Schmilzt bei 200—202° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

m-Chlor-p-anilido-chinolin-o-a-chinonanilid $\begin{matrix}C(NHC_6H_5)-CO-C-CH=CH\\ \dot{C}Cl-C(=NC_6H_5)-\dot{C}-N=\!\!=\dot{C}H\end{matrix}$. Beim Kochen von Anilidotrichlorketochinolin mit überschüssigem Anilin (Z., M. Ann. 264, 224). Dunkelrothe Blättchen oder Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol.

m-Chlor-p-oxychinolin-o-a-chinonanilid $\begin{matrix}C(OH)-\!\!-CO-\!\!-C-CH=CH\\ \dot{C}Cl-C(=NC_6H_5)-\dot{C}-N=\!\!=\dot{C}H\end{matrix}$. Beim Kochen von Chloranilido-chinolinchinonanilid mit verdünnter NaOH (Z., M. Ann. 264, 226). Tiefrothe metallglänzende Blättchen. Schmp. 195°. Leicht löslich in Essigsäure und heissem Alkohol.

m-Chlor-p-oxychinolin-o-a-chinon $\begin{matrix}C(OH)-CO-C-CH=CH\\ \dot{C}Cl-\!\!-CO-\dot{C}-N=\!\!=\dot{C}H\end{matrix}$. Aus Chloranilidochinolinchinonanilid beim Kochen mit concentrirter HCl (Ann. 264, 227). Dunkelrothbraune Nädelchen. Schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Wenig löslich in indifferenten Lösungsmitteln.

β-Chlor-Bz-oxychinolin $OH.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}Cl\end{matrix}$. Aus β-Bz-Dioxychinolin durch PCl_5 (Friedländer, Weinberg Ber. 15, 2684). Grosse glänzende Blätter. Schmp. 180°. Löslich in Alkohol.

Trichloroxychinolin $C_9H_3NCl_3.OH$. Beim Einleiten von Chlor in eine verdünnt essigsaure Lösung von Chinolin (Rotheit J. pr. (2) 29, 300). Feine verfilzte Nadeln. Schmp. 200°.

Tribrom-p-oxychinolin $C_9H_3NBr_3.OH$. Beim Erhitzen des Methyläthers mit rauchender HCl auf 150° und beim Bromiren von salzsaurem Thallin (Srpeck M. 10, 701 ff.). Nadeln Schmp. 218°.

Tribrom-p-methoxychinolin, Tribrom-p-chinanisol $C_9H_3NBr_3.OCH_3$. Beim Bromiren von Tetrahydrochinäsäure und Behandeln des Products mit HCl (ibid.). Weisse Nadeln. Schmp. 233°.

γ-Chlor-β-δ-Dioxy-o-toluchinolin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C(OH)=CCl\\N=\dot{C}(OH)\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Dichlor-oxytoluchinolin mit verdünnter HCl auf 160° (Rügheimer, Hoffmann Ber. 18, 2986). Glänzende Blätter oder Tafeln. Schmp. 276—277°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

β-γ-δ-Chlordioxy-p-toluchinolindiäthyläther $CH_3.C_9H_3NCl(OC_2H_5)_2$. Beim successiven Erhitzen von Trichlor-o-toluchinolin mit Natriumäthylat (2 Std.) auf 100° und (4 Std.) auf 130° (Rügheimer, Hoffmann Ber. 18, 2982). Lange Nadeln. Schmp. 70,5—71,5°.

m-a-Dichlor-o-β-dioxychinolin $C_9H_3NCl_2(OH)_2$. Beim Kochen von m-a-Trichlor-o-ketochinolin mit Holzgeist (Hebebrand Ber. 21, 2986). Kleine Nadeln. Schmp. 278°.

Monoäthyläther $C_9H_3NCl_2(OH)(OC_2H_5)$. Beim Kochen von Trichlorketochinolin mit Aethylalkohol (Hebebrand Ber. 21, 2985). Lange dünne Nadeln Schmp. 150 bis 151°. Schwer löslich in Alkohol.

---

o-Nitrocarbostyril $NO_2.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}.OH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von o-Nitroamidozimmtsäureamid ($NO_2:NH_2:CH=1:2:3$) mit Salzsäure im Rohr auf 130—140° oder beim Erhitzen des Dimethyläthers der o-Nitrocumarsäure mit alkoholischem NH_3 auf 150° (Miller, Kinkelin Ber. 22, 1711, 1712). Gelbe Prismen. Schmp. 168°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser.

Nitrocarbostyril (α) $C_9H_5N.NO_2(OH)$. Beim Erhitzen von α-Nitro-o-amidozimmtsäure mit HCl im Rohr auf 150° (Friedländer, Lazarus Ann. 229, 243). Feine Nadeln. Schmilzt nicht bei 320°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Nitrocarbostyril (β) $C_9H_5N.NO_2(OH)$. Beim Erhitzen von β-Nitro-o-amidozimmtsäure mit HCl auf 150° und beim Eintragen von o-Amidozimmtsäureester in eine Lösung von $NaNO_2$ in H_2SO_4 (Fr., L Ann. 229, 243). Gelbe Nadeln. Schmp. 260°. Fast unlöslich in Alkohol.

Nitrocarbostyril (γ) $C_9H_5N.NO_2(OH)$. Beim Eintragen von Carbostyril in ein Gemisch von HNO_3 und H_2SO_4 (Fr., L. Ann. 229, 245). Lange, weisse Nadeln. Schmp. 280°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Methyläther $C_9H_5N.NO_2(OCH_3)$. Beim Behandeln von (γ)-Nitrocarbostyrilsilber mit CH_3J (Feer, Königs Ber. 18, 2396). Nädelchen. Schmp. 181°. Sublimirt in langen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$.

Nitrocarbostyril $C_9H_5N.NO_2.OH$. Beim Kochen von Nitro-β-bromcarbostyril mit Säuren (Claus, Pollitz J. pr. (2) 41, 44). Gelbe Prismen. Schmp. 163°. Kaum löslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer in Aether. Identisch mit der o-Verbindung?

Nitro-δ-bromcarbostyril $C_9H_4NBr.NO_2.OH$. Beim Behandeln von δ-Bromcarbostyril mit concentrirter HNO_3 (Decker J. pr. (2) 45, 55). Hellgelbe Nädelchen. Schmp. 308—310°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Aether.

Dinitro-dichlor-p-tolucarbostyril. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von γ-δ-Dichlor-p-tolucarbostyril in concentrirter H_2SO_4 (Rügheimer,

Hoffmann Ber. 18, 2982). Gelbe Nadeln mit grünem Reflex. Schmp. 186°. Löslich in Alkohol.

γ-Nitro-δ-oxychinaldin $CH_3.C_9H_4N.NO_2.OH$. Beim Kochen von δ-Oxychinaldin mit concentrirter HNO_3 (1,4) (Conrad, Limpach Ber. 20, 950). Feine Nädelchen. Schmilzt nicht bei 270°. Wenig löslich in Alkohol und Benzol.

a-Nitroso-o-oxychinolin, Chinolin-o-a-chinon-a-oxim

$$C_9H_5N.NO.(OH) = C_9H_5N.O.(NOH).$$

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Oxychinolin (Lippmann, Fleissner M. 10, 794). Breite, gelbliche Nadeln. Schwärzt sich gegen 220°, zersetzt sich gegen 245° (Ber. 24, 152). Löslich in Alkohol.

a-Nitro-o-oxychinolin $C_9H_5N.NO_2(OH)$. Beim Erhitzen von Nitro-o-oxychinolincarbonsäure auf 200° (Schmitt, Engelmann Ber. 20, 2693) und aus der Nitrosoverbindung durch kalte Salpetersäure (Kostanecki Ber. 24, 154). Gelbe Nadeln. Schmp. 173°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig. Färbt Beizen.

Dinitro-o-oxychinolin $C_9H_4N(NO_2)_2OH$. Beim Eintragen von o-Oxychinolin in concentrirte HNO_3 (Bedall, O. Fischer Ber. 14, 1368), beim Behandeln von a-Nitroso-o-oxychinolin mit kochender HNO_3 (Kostanecki Ber. 24, 155), beim Erwärmen von o-Oxychinolincarbonsäure mit Eisessig und concentrirter HNO_3 (Schmitt, Engelmann Ber. 20, 2692) und aus o-Oxychinolin-a-sulfosäure durch kalte, rauchende HNO_3 (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 41). Gelbe Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 276°. Schwer löslich.

o-a-Chinolindioxim $C_9H_5N(N.OH)_2$. Beim Behandeln von a-Nitroso-o-oxychinolin mit HCl-Hydroxylamin (Kostanecki, Reicher Ber. 24, 157). Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in verdünntem Alkohol. Färbt Beizen.

Diacetat $C_9H_5N(N.OC_2H_3O)_2$ (Ber. 24, 157). Weisse Nadeln. Zersetzt sich gegen 160°.

o-Aethoxy-a-nitro-chinolin $C_9H_5N(NO_2)(OC_2H_5)$. Beim Nitriren von o-Oxychinolinäthyläther (Vis D. R. P. 60308). Schmp. 128°.

a-Nitroso-o-oxy-m-toluchinolin $CH_3.C_9H_4N(NO)OH$. Beim Behandeln von o-Oxy-m-toluchinolin mit $NaNO_2$ und Eisessig (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3665). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 200°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

a-Nitro-o-oxy-m-toluchinolin $CH_3.C_9H_4N(NO_2).OH$. Beim Behandeln von a-Nitroso-o-oxy-m-toluchinolin mit alkalischem Ferricyankalium (N., Tr. Ber. 23, 3665). Gelbe oder rothe Nadeln. Schmp. 192—193°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Benzol und Alkohol.

m-Nitroso-o-oxy-a-toluchinolin $CH_3.C_9H_4N(NO).OH$. Aus o-Oxy-a-toluchinolin durch $NaNO_2$ und Essigsäure (N., Tr. Ber. 23, 3666).

m-Nitro-o-oxy-a-toluchinolin $CH_3.C_9H_4N(NO_2)OH$. Aus der Nitrosoverbindung durch alkalisches Ferricyankalium (N., Tr. Ber. 23, 3667). Feine gelbe Nadeln. Schmp. 205—206°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

a-Nitroso-o-oxy-p-toluchinolin $CH_3.C_9H_4N(NO)OH$. Aus o-Oxy-p-toluchinolin durch salpetrige Säure (N., Tr. Ber. 23, 3671). Braune Blättchen. Zersetzt sich bei 200°.

Nitro-m-oxychinolin $C_9H_5N(NO_2)OH$. Beim Eintragen von m-Oxychinolin in kalte rauchende HNO_3 (Skraup M. 3, 564). Gelbe Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 255°. Löslich in Alkohol.

a-Nitroso-p-oxychinolin $C_9H_5N.NO(OH)$. Beim Behandeln der salzsauren Lösung von p-Oxychinolin mit $NaNO_2$ (Matthëus Ber. 21, 1886). Gelbe Nädelchen. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Aether. Löslich in Alkalien und Soda. Färbt Beizen (Ber. 24, 151).

p-a-Chinolindioxim $C_9H_5N(N.OH)_2$. Aus a-Nitroso-p-oxychinolin und HCl-Hydroxylamin (Kostanecki, Reicher Ber. 24, 158). Nädelchen. Zersetzt sich bei 190°. Löslich in Alkohol. Färbt Beizen

a-Nitro-p-oxychinolin $C_9H_5N(NO_2)OH$. Beim Eintragen von p-Oxychinolin in concentrirte HNO_3 und Erwärmen der Mischung bis zur Lösung (Skraup M. 3, 551) beim Kochen von p-Oxychinolincarbonsäure mit Salpetersäure (1,35) (Schmitt, Altschul Ber. 20, 2697) und beim Erwärmen der Nitrosoverbindung mit verdünnter HNO_3 (Matthëus Ber. 21, 1887). Gelbe Nadeln Schmp.

139—140° (Sk.), 136° (S. A.), 134° (M.). Sublimirt theilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$, löslich in heissem Alkohol.

Chinolin-p-a-chinon $C_9H_5NO_2$. Beim Behandeln einer Lösung von HCl-a-Amido-p-oxychinolin mit $FeCl_3$ und verdünnter H_2SO_4 (Matthëus Ber. 21, 1887). Das HCl-Salz bildet lange rothgelbe Nadeln. Das freie Chinon ist sehr unbeständig.

p-Nitroso-a-oxy-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_4N(NO)OH$. Beim Behandeln von a-Oxy-o-toluchinolin mit $NaNO_2$ und Eisessig (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3676). Gelbbraune Blätter. Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

p-Nitro-a-oxy-o-toluchinolin $CH_3.C_9H_4N(NO_2)OH$. Aus der Nitrosoverbindung durch allkalisches Ferricyankalium (N., Tr. Ber. 23, 3676). Orangefarbene Nadeln. Schmp. 181—182°.

o-Nitroso-a-oxy-p-toluchinolin $CH_3.C_9H_4N(NO)OH$. Aus a-Oxy-p-toluchinolin durch $NaNO_2$ und Eisessig (N., Tr. Ber. 23, 3659). Gelbliche Nadeln oder Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 200°. Sehr wenig löslich in Wasser, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig.

o-Nitro-a-oxy-p-toluchinolin $CH_3.C_9H_4N(NO_2)OH$. Aus der Nitrosoverbindung durch alkalisches Ferricyankalium (N., Tr. Ber. 23, 3662). Gelbbraune Blättchen. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Löslich in Essigsäure und Alkohol.

Nitrooxychinolin $C_9H_5N(NO_2)OH$. Beim Erwärmen der als Oxydationsproduct von Cinchonin erhaltenen syrupförmigen Säure mit HNO_3 (Weidel, Hazura M. 3, 773). Mikrokrystallinische Nadeln. Sublimirt theilweise unzersetzt. Schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, Benzol etc. Löslich in verdünnten Mineralsäuren und in NH_3.

γ-Nitroso-β-δ-dioxychinolin $C_9H_3N(NO)(OH)_2$. Beim Behandeln von δ-Oxycarbostyril mit $NaNO_2$ und verdünnter H_2SO_4 (Baeyer, Homolka Ber. 16, 2216), aus Chinisatin mit HCl-Hydroxylamin (B., H. Ber. 17, 985). Orangegelbe Prismen. Schmilzt bei 208° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol und $CHCl_3$, leicht in Eisessig und heissem Alkohol.

γ-Nitroso-δ-oxy-α-methyl-β-chinolon $C_6H_4\begin{cases}CO\text{——}C:NOH\\ N(CH_3)\text{-}CO\end{cases}$. Beim Behandeln von δ-Oxy-α-methyl-β-chinolon mit HNO_2 (Friedländer, Müller Ber. 20, 2014). Rothe Nadeln. Schwer löslich.

α-Amidochinolon $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ N(NH_2)\end{cases}>CO$, Anhydrid der o-Hydrazinzimmtsäure. Entsteht neben Hydrazinzimmtsäure beim Behandeln von sulfohydrazinzimmtsaurem Natrium mit heisser HCl (E. Fischer, Kuzel Ann. 221, 278). Feine Nadeln. Schmp. 127°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Amidocarbostyril (γ) $NH_2.C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ N=\dot{C}.OH\end{cases}$. Beim Kochen von Nitrocarbostyril (γ) mit Sn und HCl (Friedländer, Lazarus Ann. 229, 246. Gelbe Blättchen. Schmilzt nicht bei 320°. Schwer löslich in Eisessig.

Methyläther $NH_2.C_9H_5N.OCH_3$. Beim Erwärmen von Nitrocarbostyrilmethyläther (γ) mit $SnCl_2$ und HCl (Feer, Königs Ber. 18, 2397). Silberglänzende Blättchen. Schmp. 103°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

γ-Amido-δ-oxychinaldin $C_6H_4\begin{cases}C(OH)=C.NH_2\\ N=\dot{C}.CH_3\end{cases}$. Bei der Reduction von γ-Nitro-δ-oxychinaldin (Conrad, Limpach Ber. 20, 950) und beim Behandeln der Säure $\begin{matrix}OH\\ CH_3\end{matrix}>C_9H_4N.N:N.C_6H_4.SO_3H$ mit $SnCl_2$ und HCl (C., L. Ber. 21, 1970). Glänzende Prismen. Zersetzt sich bei 255° ohne zu schmelzen.

γ-Diazo-δ-oxychinaldinanhydrid $C_6H_4\begin{cases}O\text{——}N\\ \dot{C}=C-\ddot{N}\\ N=\dot{C}.CH_3\end{cases}$. Aus Amido-oxychinaldin

durch $NaNO_2$ und verdünnte H_2SO_4 (Conrad, Limpach Ber. 21, 1978). Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 129—131° unter Zersetzung.

m-Amido-o-oxy-a-toluchinolin $CH_3.C_9H_4N(NH_2).OH$. Bei der Reduction von m-Nitroso- oder m-Phenylazo-o-oxy-a-toluchinolin (Ganelin, Kostanecki Ber. 24, 3979). Grosse breite Spiesse. Schmp. 139°. Leicht löslich in heissem Benzol.

m-Phenylazo-o-oxy-a-toluchinolin $CH_3.C_9H_4N(OH).N:NC_6H_5$. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf o-Oxy-a-toluchinolin (Ganelin, Kostanecki Ber. 24, 3978). Rothe Nadeln. Schmp. 120°. Wenig löslich in heissem Wasser, löslich in Eisessig.

a-Amido-o-oxychinolin $C_9H_5N(NH_2).OH$. Bei der Reduction von a-Nitroso-o-oxychinolin (Lippmann, Fleissner M. 10, 794; Kostanecki Ber. 24, 153) und beim Erwärmen von o-Oxychinolin-p-azobenzolsulfosäure mit $SnCl_2$ und HCl (O. Fischer, Renouf Ber. 17, 1643). Sternförmig gruppirte Nadeln. Schmp. 143°. Löslich in siedendem Benzol.

a-o-Chinolinchinon $C_9H_5N.O_2$. Beim Behandeln von a-Amido-o-oxychinolin mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 in der Kälte und bei der Oxydation von o-a-Dioxychinolin mit $FeCl_3$ (O. Fischer, Renouf Ber. 17, 1644). Grünschimmernde Nadeln. Zersetzt sich bei 110—120°. Wird durch Alkalien verändert.

o-a-Chinolinchinonanilid $C_{15}H_{10}N_2O_2$. Beim Kochen der alkoholischen Lösung von o-a-Chinolinchinon mit überschüssigem Anilin (O. Fischer, Renouf Ber. 17, 1644). Rothe grünschimmernde Nadeln. Schmilzt gegen 190°. In Mineralsäuren mit violetter Farbe löslich.

Dichlor-a-amido-o-oxychinolin $C_9H_3NCl_2(NH_2).OH$. Entsteht neben a-Amido-o-oxychinolin bei der Reduction von a-Nitroso-o-oxychinolin mit $SnCl_2$ und HCl (Lippmann, Fleissner M. 10, 794). Feine Nadeln. Zersetzt sich bei 160°.

Benzolazo-o-oxychinolin $C_6H_5N:N.C_9H_5N(OH)$. Beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in eine alkoholische Lösung von o-Oxychinolin (Matthëus Ber. 21, 1644). Lange bräunlichgelbe Nädelchen. Löslich in Alkohol.

(p)-Brombenzolazo-o-oxychinolin $C_6H_4BrN_2.C_9H_5N(OH)$. Aus p-Bromdiazobenzolchlorid und o-Oxychinolin (ibid.). Gelbbrauner Niederschlag. Löslich in Alkohol und Aether.

(p)-Toluolazo-o-oxychinolin $CH_3.C_6H_4N_2.C_9H_5N(OH)$. Aus Diazotoluolchlorid und o-Oxychinolin (ibid.). Gelbbraune glänzende Blättchen. Löslich in $CHCl_3$.

(β)-Naphtalinazo-o-oxychinolin $C_{10}H_7N_2.C_9H_5N(OH)$. Analog (ibid.). Rothbraune Nädelchen. Löslich in $CHCl_3$.

o-Oxychinolin-(p)-azobenzolsulfosäure $SO_3H.C_6H_4N_2.C_9H_5N(OH)$. Beim Behandeln des Gemenges der Lösungen von o-Oxychinolin und Sulfanilsäure mit $NaNO_2$ (O. Fischer, Renouf Ber. 17, 1642). Orangefarbene Nädelchen.

o-Aethoxy-a-amido-chinolin $C_9H_5N(NH_2).OC_2H_5$. Bei der Reduction von o-Aethoxy-a-nitrochinolin (Vis, D. R. P. 60308). Schmp. 80°.

o-Aethoxy-a-acetamidochinolin $C_9H_5N(NHC_2H_3O)(OC_2H_5)$ (Vis, D. R. P. 60308). Schmp 155°. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem. Sehr leicht löslich in Alkohol und verdünnten Säuren.

a-Amido-p-oxychinolin $C_9H_5N(NH_2)OH + 2H_2O$. Bei der Reduction von p-Benzolsulfosäureazo-p-oxychinolin (Matthëus Ber. 21, 1645) oder von a-Nitroso- oder a-Nitro-p-oxychinolin mit $SnCl_2$ und HCl (M. Ber. 21, 1887; Altschul Ber. 21, 2255). Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und färbt sich dabei grün. Schmilzt wasserfrei bei 185°. Schwer löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol.

Benzolazo-p-oxychinolin $C_6H_5N_2.C_9H_5N(OH)$. Beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in die alkalische Lösung von p-Oxychinolin (Matthëus Ber. 21, 1642). Orangerothe Nadeln. Löslich in Alkohol.

(p)-Brombenzolazo-p-Oxychinolin $BrC_6H_4N_2.C_9H_5N(OH)$ (Matthëus Ber. 21, 1643). Hellrothe verfilzte Nädelchen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

(p)-Toluolazo-p-Oxychinolin $CH_3.C_6H_4N_2.C_9H_5N(OH)$ (Matthëus Ber. 21, 1643). Breite rothe Nadeln. Löslich in Alkohol.

(β)-Naphtalinazo-p-oxychinolin $C_{10}H_7N_2.C_9H_5N(OH)$ (ibid.). Dunkelrothe Nädelchen. Löslich in Alkohol.

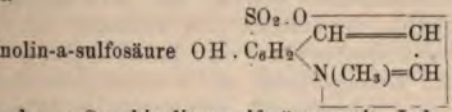
p-Oxychinolin-(p)-azobenzolsulfosäure $SO_3H.C_6H_4N_2.C_9H_5N(OH)$ (Matthëus Ber. 21, 1642). Kleine orangerothe Nädelchen. Unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Carbostyrilmethyläthersulfosäure $C_9H_5N(OCH_3)SO_3H$. Beim Eintragen von Methylcarbostyrilsulfat in rauchende H_2SO_4 (Feer, Königs Ber. 18, 2395). Nadeln. Löslich in Wasser.

β-Oxy-γ-δ-dimethylchinolinsulfosäure $(CH_3)_2C_9H_3N(OH).SO_3H$. Beim Erhitzen von β-Oxy-γ-δ-dimethyloxychinolin mit concentrirter H_2SO_4 auf 200° (Knorr Ann. 245, 359). Löslich in Wasser, schwer in verdünnter H_2SO_4.

δ-Oxychinaldinsulfosäure $CH_3.C_9H_4N(OH)SO_3H + 2H_2O$. Beim Erhitzen von δ-Oxychinaldin mit rauchender H_2SO_4 auf 110—115° (Conrad, Limpach Ber. 21, 1977). Lange glänzende Prismen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 283°. Sehr schwer löslich in Wasser.

o-Oxychinolin-a-sulfosäure $C_9H_5N(OH)SO_3H + H_2O$. Beim Behandeln von o-Oxychinolin mit kalter rauchender H_2SO_4 (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 33) oder mit concentrirter bei 180° (Lippmann, Fleissner M. 10, 798). Lange farblose Nadeln. Zersetzt sich von 270° an. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Essigsäure und verdünnter HCl, unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Methyl-o-oxychinolin-a-sulfosäure  . Beim Erhitzen des Silbersalzes der o-Oxychinolin-a-sulfosäure mit Jodmethyl auf 180° (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 35) oder aus Oxychinolinsulfosäure mit Jodmethyl und HCl bei 110° (ibid.). Feine Nadeln. Zersetzt sich gegen 250°.

o-Oxychlorchinolin-a-sulfosäure $C_9H_4NCl(OH)SO_3H + H_2O$ (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 39). Farblose Krystallnadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich gegen 280°.

Sulfochlorid $C_9H_4NCl(OH)SO_2Cl$. Beim Behandeln von o-Oxychinolin-a-sulfosäure mit PCl_5 (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 39). Kleine farblose Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Sulfamid $C_9H_4NCl(OH)SO_2NH_2$ (ibid.). Kleine farblose Nadeln. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser.

o-Oxybromchinolin-a-sulfosäure $C_9H_4NBr(OH)SO_3H + H_2O$. Beim Kochen des Sulfobromids mit Wasser (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 38, vgl. Lellmann Ber. 20, 3086).

Sulfobromid $C_9H_4NBr(OH)SO_2Br$. Aus o-Oxychinolin-a-sulfosäure mit PBr_5 (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 38). Kleine gelbe Nädelchen.

o-Oxychinolindisulfosäure $C_9H_5N(OH)(SO_3H)_2 + H_2O$. Beim Erwärmen von o-Oxychinolin mit rauchender Schwefelsäure (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 40) oder mit concentrirter und P_2O_5 (Lippmann, Fleissner M. 10, 798). Grosse farblose Säulen. Zersetzt sich gegen 280°.

m-Oxychinolinsulfosäure $C_9H_5N(OH)SO_3H + H_2O$. Beim Behandeln von m-Oxychinolin mit kalter rauchender H_2SO_4 (Riemerschmied Ber. 16, 724). Hellgelbe Blättchen. Verliert bei 115° das Krystallwasser, schmilzt gegen 270°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

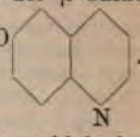
p-Oxychinolinsulfosäure $C_9H_5N(OH)SO_3H + {}^1/_2H_2O$. Aus p-Oxychinolin durch rauchende H_2SO_4 (Claus, Posselt J. pr. (2) 41, 159). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich von 270° an. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Wird durch Brom in Eisessig in Brom-p-Oxychinolinsulfosäure (gelbe Nädelchen) umgewandelt.

Oxychinolinsulfosäure (α) $C_9H_5N(OH)SO_3H + H_2O$. Beim Erhitzen von α-chinolindisulfosaurem Kali mit concentrirter NaOH auf 150° (La Coste, Valeur Ber. 19, 997; 20, 100). Hellgelbe Flocken. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Oxychinolinsulfosäure (β) $C_9H_5N(OH)SO_3H + H_2O$. Beim Schmelzen von β-chinolindisulfosaurem Kalium mit KHO bei 160° (La Coste, Valeur Ber. 19, 998; 20,

3200). Gelbe Blättchen. Schmp. 270—275°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in CS_2 und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Benzol.
Dioxychinolinsulfosäure $C_9H_4N(OH)_2SO_3H$. Beim Erhitzen von o-Amidophenylpropiolsäure mit concentrirter H_2SO_4 auf 200—220° (Baeyer, Bloem Ber. 15, 2152). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Aldehyde und Ketone.

In den derzeit bekannten Aldehydderivaten der Chinolinbasen und Oxychinoline sind mit einer Ausnahme die substituirenden Aldehydgruppen mit dem Benzol- bezw. Pyridinkern der Stammform direct verbunden. Repräsentanten dieser Classe von Verbindungen sind z. B. der β-Chinolinaldehyd $C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N=C.CHO}$ und der p-Chinolinaldehyd  .

Der erwähnte Ausnahmefall betrifft den β-Chinolinacetaldehyd der Formel $C_9H_6N.CH_2.CHO$, in welchem die Bindung der Aldehydgruppe mit dem Pyridinring des Chinolins durch eine Methylengruppe vermittelt wird.

Die Kenntniss der Ketonderivate der Chinoline beschränkt sich auf eine geringe Anzahl von Verbindungen, in welchen ein Wasserstoffatom des Benzol- oder Pyridinkerns durch die Acetyl- oder Benzoylgruppe substituirt ist, wie im p-Acetylchinaldin $CH_3CO.C_6H_3\langle{}^{CH=CH}_{N=C.CH_3}$ und im γ-Benzoylcarbostyril $C_6H_4\langle{}^{CH=C.COC_6H_5}_{N=C.OH}$. — Den Ketonen schliessen sich die Phtalone an, Verbindungen, welche durch Zusammenwirken der β- (oder δ-) Methylgruppe des Chinaldins (Lepidins?) und seiner Homologen mit Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt entstehen und der Formel

$$C_9X_6N.CH\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$$

entsprechend zusammengesetzt sind. Die Bildung des Chinaphtalons aus dem Chinolin des Cinchonins erklärt sich vermuthlich aus einer Beimengung von Chinaldin (Lepidin?), da reines Chinolin nach den Untersuchungen von Jacobsen und Reimer (Ber. 16, 2602) nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaction tritt.

Die wichtigste Methode zur Gewinnung derjenigen Aldehyde, in welchen die Aldehydgruppe direct mit dem Chinolinkern verbunden ist, beruht auf der Oxydation der Chinolinacrylsäuren und ihrer Homologen mit übermangansaurem Kali. Die Reaction verläuft unter Spaltung der Seitenkette an der Stelle der doppelten Bindung und entspricht wohl folgender Gleichung:

$$C_9H_6N.CH:CH.CO_2H + 2O_2 = C_9H_6N.CHO + 2CO_2 + H_2O.$$

Um den Aldehyd vor der oxydirenden Wirkung überschüssigen Permanganats zu bewahren, muss er der Reactionslösung fortgesetzt entzogen werden. Die Operation wird deshalb zweckmässig in der Weise ausgeführt, dass die stark gekühlte wässerige Lösung des salzsauren Salzes der Chinolinacrylsäure mit Benzol überschichtet und in das Gemenge unter fortgesetztem Schütteln Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung eingetragen wird (Miller, Kinkelin Ber. 18, 3234, Miller, Spady Ber. 18, 3404).

Den β-Chinolinacetaldehyd $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}.CH_2.CHO}$ erhält man bei gleicher Behandlung der wässerigen Lösung von β-Chinolyl-α-oxypropionsäure

$$C_9H_6N.CH_2.CH(OH).CO_2H + O = C_9H_6N.CH_2.CHO + CO_2 + H_2O.$$

Die sehr reactionsfähige Säure spaltet indess auch ohne Einwirkung von Oxydationsmitteln β-Chinolylacetaldehyd ab und zwar geschieht das beim Kochen der benzolischen Lösung derselben, ferner bei der Einwirkung des galvanischen Stroms auf ihre essigsaure Lösung und bei der directen Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die freie Säure. Brom in Eisessig wirkt ebenfalls oxydirend, substituirt aber gleichzeitig; als Reactionsproduct entsteht Dibromchinolinessigaldehyd (Einhorn Ber. 18, 3467; 19, 908; Carlier, Einhorn Ber. 23, 2894).

Ein Aldehyd der Formel $C_{13}H_{13}NO$, vermuthlich Trimethylchinolinaldehyd ist beim Behandeln von Tetramethylchinolin mit Chromylchlorid erhalten worden (Einhorn Ber. 18, 3145).

Aldehydderivate von Oxychinolinen werden nach der Tieman-Reimer'schen Methode beim Kochen verdünnter alkalischer Lösungen von Oxychinolin mit Chloroform gewonnen. Die Reaction ist der Bildung von aromatischen Oxyaldehyden aus Phenolen ganz analog. Eingehender untersucht ist das Verhalten des δ-Oxychinaldins und des Bz-Trimethyl-δ-oxychinaldins, welche unter Aufnahme der Aldehydgruppe in die γ-Stellung des Pyridinkerns in δ-Oxychinaldin-γ-aldehyd $C_6H_4\langle^{C(OH)=C.CHO}_{N=\dot{C}.CH_3}$ und die entsprechende Trimethylverbindung verwandelt werden (Conrad, Limpach Ber. 21, 1972, 1976). Die übrigen Oxychinoline sind dieser Reaction gegenüber wenig studirt worden. o-Oxychinolin wird durch Kochen mit Chloroform und NaOH nicht in den Aldehyd verwandelt (Lippman, Fleissner Ber. 19, 2471.)

Die Chinolinaldehyde sind feste krystallinische, in Wasser schwer, in organischen Solventien leichter lösliche Körper. Die Abkömmlinge der Chinolinbasen bewahren den positiven Charakter der letzteren und lösen sich in verdünnten Mineralsäuren zu beständigen Salzen. In den Derivaten der Oxychinoline ist der basische Charakter stark abgeschwächt; die bekannten Verbindungen lösen sich nur in concentrirten Mineralsäuren zu Salzen, welche durch Wasser, also auch beim starken Verdünnen der sauren Lösungen zersetzt werden.

Dem chemischen Charakter der Aldehydgruppe entsprechend verbinden sich die Chinolinaldehyde mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu Oximen und Hydrazonen; ammoniakalische Silberlösung reduciren sie unter Spiegelbildung, wobei sie selbst zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydirt werden. Die gleiche Umwandlung erleiden die Verbindungen beim Schmelzen mit Kali, bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd, MnO_4K und ähnlichen Oxydationsmitteln. Diejenigen Körper, in welchen der Aldehydrest direct an den Chinolinkern gebunden ist, condensiren sich beim Erhitzen mit Chinaldin und $ZnCl_2$ (auf 150°) nach Art der aromatischen Aldehyde. Aus p-Chinaldinaldehyd entsteht so die Verbindung $CH_3.C_9H_5N.CH=CH.C_9H_6N$. Das entsprechende aus m-Chinaldinaldehyd entstehende Product scheint die aldolartige Constitution $CH_3.C_9H_5N.CH(OH).CH_2.C_9H_6N$ zu besitzen. — β-Chinolylacet-

dehyd reagirt mit o-Amidobenzaldehyd, wenn die alkoholische Lösung Componenten mit Natronlauge behandelt wird, unter Bildung von β-γ-Di die Reaction bildet ein vollsändiges Analagon der Friedländer'schen C synthese und entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2 . C_9H_6N\\ \dot{C}HO\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH=C . C_9H_6N\\N=\dot{C}H\end{cases} + 2H_2O$$

(Carlier, Einhorn Ber. 23, 2895).

Von Ketonderivaten der Chinoline sind gegenwärtig β-Acetonyl $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\N=\dot{C}.CH_2.CO.CH_3\end{cases}$, γ-Acetyl- und p-Acetylchinaldin $CH_3.C_9H_5N.CO.CH_3$;

o- und p-Benzoylchinaldin und γ-Acetyl- und Benzoylcarbostyril $C_6H_4\begin{cases}CH=C.COR\\N=\dot{C}.OH\end{cases}$

bekannt.

β-Acetonylchinaldin bildet sich beim Kochen der alkoholischen L von o-Nitrocinnamylaceton mit Zinnchlorür (E. Fischer, Kuzel Ber. 16,

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3\\NO_2\end{cases} + 3H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\N=\dot{C}.CH_2.CO.CH_3\end{cases} + 3$$

p-Acetyl- und die beiden Benzoylchinaldine sind nach der D Miller'schen Methode beim Erwärmen der alkoholischen Lösung von p-A acetophenon bezw. o- oder p-Amidobenzophenon mit Paraldehyd und säure erhalten worden (Berend, Thomas Ber. 25, 2548, Geigy, Königs 18, 2406; Hinz Ann. 242, 323).

γ-Acetylchinaldin wird nach Analogie der Friedländer-Synthese Behandeln der wässerigen Lösung eines Gemenges von o-Amidobenzal und Acetylaceton mit verdünnter Natronlauge erhalten:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\ \dot{C}O.CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH=C.CO.CH_3\\N=\dot{C}.CH_3\end{cases} + 2H_2O$$

(Eliasberg, Friedländer Ber. 25, 1756).

γ-Acetyl- und γ-Benzoylcarbostyril bilden sich beim Erhitzen o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester bezw. Benzoylessigester ohne Lösu mittel auf 160° (Friedländer, Göhring Ber. 16, 1838). Die Compone die übrigens in wässerig-alkalischer Lösung in wesentlich anderem S reagiren, vereinigen sich entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\ \dot{C}O.OC_2H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH=C.CO.CH_3\\N=\dot{C}.OH\end{cases} + H_2O + C_2H_5O$$

Die angeführten Chinolinketone sind sämmtlich feste krystallinische V bindungen. Die Ketoderivate der Chinolinbasen schmelzen niedrig (57—1 die Carbostyrilderivate auffallend hoch. Erstere sind in Wasser zien schwer, in organischen Solventien leichter löslich, zeigen ausgespro basischen Charakter und bilden dementsprechend mit Mineralsäuren ständige Salze, letztere sind in allen indifferenten Lösungsmitteln fast

löslich, verbinden sich nicht mit Säuren, werden dagegen von verdünnten Alkalien leicht aufgenommen und aus diesen Lösungen durch CO_2 gefällt.

Ihrer Ketonnatur entsprechend bilden die Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin Condensationsproducte.

Die Phtalone bilden sich beim Erhitzen von Chinaldin und seinen Homologen mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf 200° (Jacobsen, Reimer Ber. 16, 1082); Chinophtalon entsteht beim Erhitzen des aus Cinchonin erhaltenen Basengemenges mit Phtalsäureanhydrid auf 150°; die Reaction beruht im letzteren Fall, wie oben erwähnt, auf der Anwesenheit homologer Chinoline (Traub Ber. 16, 298; J. R. Ber. 16, 2602). Die Verbindungen bilden gelbe oder gelbrothe, hochschmelzende Krystalle, welche in Wasser, Alkalien und den meisten Mineralsäuren fast unlöslich, in organischen Solventien leichter löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst die Phtalone in der Kälte; aus der Lösung werden beim Verdünnen die unveränderten Verbindungen abgeschieden. Chinophtalon und das aus Chinaldin gebildete Chinolingelb, die von Jacobsen und Reimer für identisch gehalten werden, sind gelbe Farbstoffe, welche ungebeizte Seide und Wolle lebhaft färben.

Eine Xanthonverbindung, Phenochinoxanthon der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_9H_5N$$

ist beim Destilliren von p-Oxychinolin mit Salicylsäure erhalten worden (Kostanecki Ber. 25, 1644). o-Oxychinolin reagirt nicht in gleicher Weise. Die in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung besitzt basische Eigenschaften und bildet ein beständiges salzsaures Salz.

Chinolincarbonsäuren.

Unter den Chinolincarbonsäuren sind vorzugsweise solche Verbindungen bekannt, welche die Carboxylgruppe als directe Substituenten des Benzol- bezw. Pyridinkerns der Chinolinringe enthalten. Säuren, in welchen das Carboxyl eine Seitenkette endständig substituirt, sind nur in geringer Anzahl dargestellt worden. Als Repräsentanten der erster Gruppe seien hier die Chinolincarbonsäuren der Formeln $C_9H_6N.CO_2H$, für die zweite Gruppe die β-Chinolinacrylsäure $C_9H_6N.CH{=}CH.CO_2H$ angeführt.

Die bei weitem wichtigste Methode zur Gewinnung der Säuren der ersten Reihe beruht auf der Oxydation der entsprechenden homologen Chinolinbasen.

Als Oxydationsmittel wird vorzugsweise eine Lösung von Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure angewendet, die bei nicht zu starker Concentration des Reactionsgemisches mit wenigen Ausnahmen nur die Seitenketten angreift, die Ringe des Chinolinkerns aber unverändert lässt, während die oxydirende Wirkung des übermangansauren Kalis nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln auf die substituirenden Alkyle beschränkt werden kann. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure tritt meist neben der Oxydation

auf diese Weise Nitrochinolin-

dem angeführten Oxydationsgemisch
linbase in verdünnter Schwefelsäure
berechneten Menge CrO_3 in ver-
Mischung so lange am Kühler
Chromsäure in die reine grüne des
mittels Wasserstoffsuperoxyd unver-
weisen lässt. Die Umsetzung verläuft
fordert häufig mehrtägiges Erhitzen.
Chinolinbasen (vgl. jedoch Ber. 22, 2256)
Gleichung

$$C_9H_7N.CO_2H + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O.$$

finden sich in Folge ihrer basischen
in Form ihrer schwefelsauren Salze.
heissen Flüssigkeit zunächst das Chrom
überschüssigen NH_3 durch Kochen befreiten
entsprechenden Menge Barytwasser.
zersetzen sich meist beim Eindampfen der
freien Säuren.

alkylirten Chinolinen gehen die im Pyridin-
in die entsprechenden Carbonsäuren über.
die m-Verbindung beim Erhitzen im Rohr
nicht untersucht worden.

Chinolinbasen mehrere Seitenketten vor-
Oxydation folgende Regeln:

welche beide den Pyridinkern substituiren,
Stellung, weniger leicht das in γ-Stellung befind-
Substituent der β-Stellung angegriffen. β-δ und
sich daher zu Methylcinchoninsäure (δ-carbon-
-Methylchinolin-γ-carbonsäure.

Methylgruppen die eine den Benzol-, die andere
Substituent des Benzolkerns oxydirt:

Chinolin liefern o- bezw. p-Chinaldincarbonsäure.
Derivaten zwei Methyle den Pyridinkern, eins
wird das letztere zunächst oxydirt. — Von
Benzolkern substituiren, werden die in a- und
oxydirt als der Substituent der o-Stellung.

Chinolin mehrere Alkyle von verschiedener
so gilt als ziemlich allgemeine Regel, dass
derjenige, welche mehr C-Atome enthält) leichter
So entsteht z. B. aus β-Aethyl-γ-methyl-
carbonsäure.

von gleichzeitig im Benzolkern enthaltenen
keinen Einfluss. β-Aethyl-γ-methyl-o-tolu-
vorher angegebenen Weise zu β-Aethyl-γ-methyl-
Ausnahme findet aber statt, wenn bei ver-

schiedenen Seitenketten des Pyridinkerns, dem längeren Alkyl der β-Stellung ein Substituent in p-Stellung gegenüber steht, wie im β-Aethyl-γ-methyl-p-toluchinolin. In diesem Falle erweist sich gegen alle sonstigen Regeln der Substituent der p-Stellung ebenso wie die längere Seitenkette der β-Stellung widerstandsfähig; als Oxydationsproduct wird daher p-Methyl-β-äthylchinolin-γ-carbonsäure gebildet.

Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe im Chinolinkern erhöht die Widerstandsfähigkeit der gesättigten Seitenketten, so dass es im allgemeinen nicht gelingt, homologe Chinolincarbonsäuren in Dicarbonsäuren zu verwandeln.

Ungesättigte Seitenketten sind reactionsfähiger. — Benzylidenchinaldin-p-carbonsäure geht z. B. mit CrO_3 und H_2SO_4 in β-p-Chinolindicarbonsäure über.

δ-Phenylchinophtalon bildet in ähnlicher Weise δ-Phenylchinolin-β-carbonsäure.

β-Dichinolylin $C_5H_5N\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\ CH{=}CH\\ CH{=}\dot{C}{-}\dot{C}{=}N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ geht bei gleicher Behandlung unter Zerstörung des einen Benzolkerns in m-Chinolincarbonsäure über (Miller Ber. 23, 2252—2257).

δ-Chinolincarbonsäure (Cinchoninsäure) entsteht aus einer Reihe von Chinaalkaloiden vorzugsweise aus dem Cinchonin bei der Oxydation mit CrO_3 und H_2SO_4, MnO_4K oder HNO_3.

Behandelt man die erwärmte wässerige Lösung von salzsaurem Acridin mit übermangansaurem Kali, so wird einer der seitlichen Kerne zerstört unter Bildung von β-γ-Chinolindicarbonsäure (Gräbe, Caro Ber. 13, 300). Phenylacridin geht in ganz gleicher Weise in Phenylchinolindicarbonsäure über (Claus, Nicolaysen Ber. 18, 2708). Methylacridin verwandelt sich nach Bernthsen und Bender (Ber. 16, 1808) unter gleichzeitiger Oxydation des Methyls in Chinolintricarbonsäure $C_9H_4N(CO_2H)_3$.

2. Aromatische Amidosäuren können nach dem Skraup'schen Verfahren beim anhaltenden Erhitzen mit Glycerin, concentrirter Schwefelsäure und der entsprechenden als Oxydationsmittel dienenden Nitrosäure in Chinolincarbonsäuren übergeführt werden. Als Reactionsproducte werden Derivate des Benzolkerns gewonnen. Aus o- und p-Amidobenzoësäure entsteht glatt o- und p-Chinolincarbonsäure (Schlosser, Skraup M. 2, 526, 530).

m-Amidobenzoësäure liefert nur in geringer Menge m-Chinolincarbonsäure; als Hauptproduct bildet sich bei 140—145° a-Chinolincarbonsäure (Schlosser, Skraup M. 2, 519). Bei 160° entsteht nach Lellmann und Alt (Ann. 237, 318) nicht die von Schlosser und Skraup beschriebene, sondern eine isomere, sogenannte Pseudochinolin-a-carbonsäure, die sich jedoch nicht durch die Stellung der Carboxylgruppe von der ersteren unterscheidet.

Die benachbarte o-Amidophtalsäure $NH_2 . C_6H_3(CO_2H)_2$ und die Amidoterephtalsäure gehen durch Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 in Chinolindicarbonsäuren über, aus denen, unter Abspaltung von CO_2 o-, m- und a-Chinolincarbonsäure erhalten werden kann (Tortelli Gazz. chim. 16, 370; Skraup, Brunner M. 7, 153).

3. Nach der Döbner-Miller'schen Synthese entstehen im Benzolkern carboxylirte Chinaldincarbonsäuren beim Erhitzen von aromatischen Amido-

säuren mit Paraldehyd und starker Salzsäure. Die Reaction ist der bekannten Chinaldinsynthese ganz analog.

Aus o-, m- und p-Amidobenzoësäure bilden sich so o-, m- und p-Chinaldincarbonsäure (Döbner, Miller Ber. 17, 939, 941, 943).

In ganz analoger Weise gehen m- und p-Amidozimmtsäure

$$CO_2H.CH:CH.C_6H_4.NH_2$$

beim Erhitzen mit Paraldehyd und concentrirter Salzsäure in m- und p-Chinaldinacrylsäure über. Neben der m-Verbindung wird hierbei in geringer Menge ein Isomeres, vermuthlich die a-Chinaldinacrylsäure gebildet (Eckhardt Ber. 22, 272; Miller, Kinkelin Ber. 18, 3235).

4. β-alkylirte Cinchoninsäuren werden nach Döbner (Ber. 20, 277; Ann. 242, 265; 249, 98) beim Zusammenwirken von primären aromatischen Aminen mit Aldehyden und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung erhalten.

Die Reaction entspricht der folgenden Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}H\\NH_2\end{cases} + R.CHO + CO\begin{cases}COOH\\CH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}C(COOH)=CH\\N=\!=\!=\dot{C}R\end{cases} + 2H_2O + H_2.$$

Der unter Oxydation verlaufende Process führt, wie gesagt, zu δ-carboxylirten Chinolinen, in welchen die β-Stellung durch das Radikal des angewendeten Aldehyds substituirt ist. Beispielsweise wird aus Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure β-Phenylcinchoninsäure, aus Anilin, Propylaldehyd und Brenztraubensäure β-Aethylcinchoninsäure, aus Anilin, Zimmtaldehyd und der Säure β-Cinnamenylcinchoninsäure (Ber. 22, 3007) gewonnen.

Bei Anwendung von Toluidin entstehen Homologe der so erhaltenen Säuren. Aus p-Amidobenzoësäure bilden sich in gleicher Weise β-alkylirte δ-p-Chinolindicarbonsäuren (Ber. 23, 2262). Beispielsweise reagirt die genannte Säure mit Acetaldehyd und Brenztraubensäure unter Bildung von Chinaldin-δ-p-dicarbonsäure entsprechend der Gleichung:

$$COOH.C_6H_4.NH_2 + CH_3.CHO + CH_3.CO.COOH$$
$$= COOH.C_6H_3\begin{cases}C(CO_2H)=CH\\N=\!=\!=\dot{C}.CH_3\end{cases} + 2H_2O + H_2.$$

Man führt die Operation in der Weise aus, dass man die alkoholische Lösung des aromatischen Amins allmählich unter Abkühlen in das Gemenge der alkoholischen Lösungen des Aldehyds und der Brenztraubensäure einträgt. Nach einiger Zeit beginnt meist spontan eine stürmische Reaction, nach deren Beendigung noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wird. In ätherischer oder in kalter alkoholischer Lösung reagiren die Componenten unter Bildung offener Condensationsproducte, die übrigens auch beim Arbeiten in alkoholischer Lösung als Nebenproducte auftreten. Beispielsweise wird aus Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure die Verbindung $C_6H_5.CH:CH.C(NC_6H_5).CO.NHC_6H_5$ gebildet (Ann. 242, 290).

Eine ätherische Lösung von Anilin und Brenztraubensäure scheidet nach einigem Stehen Krystalle von Anilbrenztraubensäure $C_6H_5N=C(CH_3).COOH$ ab. Letztere zersetzt sich beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in CO_2, Anilin und Chinaldin-δ-carbonsäure (Aniluvitoninsäure). Die Bildung dieses Chinolinderivats vollzieht sich jedenfalls in voller Analogie mit den oben

angeführten Synthesen, indem von den hydrolytischen Spaltungsproducten der Anilbrenztraubensäure, Anilin und Brenztraubensäure, ein Molecül der letzteren in CO_2 und Acetaldehyd zerfällt und die Bildung der Aniluvitoninsäure dann in normaler Weise aus Anilin, Brenztraubensäure und Aldehyd zu erklären ist.

5. Eine bisher nur in wenigen Beispielen studirte Synthese von Chinolincarbonsäuren beruht auf der Umwandlung des fünfgliedrigen Isatinrings in den sechsgliedrigen Pyridinkern der Chinolinderivate.

Erwärmt man Isatin oder p-Methylisatin mit Aceton und verdünnter Natronlauge, so wird Chinaldin-δ-carbonsäure bezw. das p-Methylderivat derselben; aus Isatin, Acetophenon und NaOH β-Phenylchinolin-δ-carbonsäure gebildet (Pfitzinger J. pr. (2) 33, 100).

Die Reaction verläuft in der Weise, dass unter der Einwirkung der Natronlauge der Isatinring zu Isatinsäure aufgespalten wird und letztere in folgender Weise mit dem Keton in Reaction tritt.

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,COOH\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\\dot{C}O\,.\,CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}C(CO_2H)=CH\\N=\!=\!=\dot{C}\,.\,CH_3\end{cases} + 2H_2O.$$

6. Lässt man verdünnte Natronlauge auf das Gemisch von o-Amidobenzaldehyd und Acetessigester in Wasser einwirken, so tritt im Sinne der Friedländer'schen Synthese die folgende Reaction ein (vgl. Ketone):

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2\,.\,COOC_2H_5\\\dot{C}O\,.\,CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH=C\,.\,CO_2C_2H_5\\N=\!=\dot{C}\,.\,CH_3\end{cases} + 2H_2O.$$

(Friedländer, Göhring Ber. 16, 1836).

7. Das beim Erwärmen von Chinaldin mit Chloral entstehende Product $C_9H_6N\,.\,CH_2\,.\,CH(OH)\,.\,CCl_3$ geht beim Erwärmen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge in β-Chinolyl-(α)-oxypropionsäure $C_9H_6N\,.\,CH_2\,.\,CH(OH)\,.\,COOH$ und β-Chinolylacrylsäure über (Einhorn Ber. 19, 906, 908). Erhitzt man die letztere mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure, so bildet sie β-Chinolyl-(β)-brompropionsäure $C_9H_6N\,.\,CHBr\,.\,CH_2\,.\,CO_2H$, die sich beim Behandeln mit Soda in der Kälte in β-Chinolylmilchsäure $C_9H_6N\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2\,.\,CO_2H$ (neben dem Anhydrid) verwandelt (Einhorn, Lehnkering Ann. 246, 167, 176).

8. Die übrigen Darstellungsweisen von Chinolincarbonsäuren entsprechen den gebräuchlichen Synthesen aromatischer Säuren. Die Verbindungen werden aus den Nitrilen beim Verseifen mit Alkalien oder Mineralsäuren, aus den Aldehyden bei der Oxydation mit Silberoxyd, MnO_4K etc. erhalten.

Die Dicarbonsäuren des Chinolins sind durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher sie beim Erhitzen unter Abspaltung einer Carboxylgruppe in Monocarbonsäure übergehen. So bildet Acridinsäure γ-Chinolincarbonsäure, o-a-Chinolindicarbonsäure die einbasische o-Säure.

Die Chinolincarbonsäuren sind feste krystallinische Verbindungen, welche nur selten ohne Zersetzung sublimiren. Von den Isomeren scheinen die Derivate der β-Stellung, demnächst die der o-Stellung den niedrigsten Schmelzpunkt zu besitzen. Die Säuren sind in Wasser meist schwer, in Alkohol leichter löslich. In ihren chemischen Eigenschaften vereinigen sie die basischen Eigenschaften der Chinoline mit den sauren aromatischer Carboxylverbindungen. Sie lösen sich daher in verdünnten Säuren und Alkalien zu beständigen Salzen.

Unter der Einwirkung stärkerer Hitzegrade spalten die Verbindungen ihre Carboxylgruppen ab und gehen in die entsprechenden Chinolinbasen über. Die in β-Stellung befindlichen Carboxyle reagiren in diesem Sinne weit leichter als die Isomeren; sie werden meist schon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt abgespalten. Widerstandsfähigere Säuren zerlegt man durch Glühen mit Natronkalk oder durch Destillation ihrer Silbersalze.

Die o-Carbonsäuren geben mit $FeSO_4$ rothgelbe Färbungen.

Oxychinolincarbonsäuren.

Die Oxychinolincarbonsäuren enthalten gleichzeitig eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe an Stelle von Wasserstoffatomen des Benzol- oder Pyridinkerns. In den bekannten Verbindungen sind die substituirenden Gruppen in der mannigfaltigsten Weise auf beide Kerne vertheilt. Polyoxychinolincarbonsäuren sind mit Ausnahme eines Aetherderivats der β-δ-Dioxychinolin-γ-carbonsäure, Oxyderivate von Polycarbonsäuren überhaupt nicht bekannt.

Die Synthesen der Oxychinolincarbonsäuren beruhen vorzugsweise auf der Umwandlung anderweitig substituirter Chinolinderivate und bezwecken die Einführung der Carboxyl- oder der Hydroxylgruppe in die fertig gebildeten Kerne.

1. Zur Carboxylirung der Verbindungen dienen Methoden, welche völlige Analoga der Synthesen aromatischer Oxysäuren bilden. Man erhält Oxychinolincarbonsäuren, wenn man die im Wasserstoffstrom getrockneten Kalisalze der (im Benzolkern hydroxylirten) Oxychinoline mit flüssiger Kohlensäure im Rohr auf 140—190° erhitzt (Schmitt, Engelmann Ber. 20, 1217, 2690, 2695; Königs Ber. 21, 883) oder wenn man die Lösung eines (im Benzolkern hydroxylirten) Oxychinolins mit Kalilauge, CCl_4 und soviel Alkohol, als zur Lösung nöthig ist, anhaltend (2—7 Stunden) kocht (Lippmann, Fleissner Ber. 19, 2468; M. 8, 311, 322).

Die Untersuchungen sind mit o- und p-Oxychinolin und o-Oxychinaldin ausgeführt worden. Die eintretende Carboxylgruppe substituirt in allen Fällen den Benzolkern.

Eine ähnliche Reaction findet beim 24stündigen Erhitzen von o-Oxychinolin mit xanthogensaurem Kali und Alkohol im Rohr auf 100° statt; als Reactionsproduct erhält man das Kaliumsalz der Dithiooxychinolincarbonsäure $OH.C_9H_5N.CS_2H$, welches beim Eintragen in kochende concentrirte Kalilauge in die entsprechende Carbonsäure $OH.C_9H_5N.CO_2H$ verwandelt wird (Lippmann, Fleissner M. 9, 297, 300).

2. Die Einführung von Hydroxylgruppen in den Chinolinkern findet beim Schmelzen der beiden Sulfocinchoninsäuren (o- und p-), oder von Cinchoninsäure mit Kali und beim Erhitzen β-chlorsubstituirter Chinolincarbonsäuren mit Natriumäthylat oder alkoholischem Kali statt. In den beiden ersteren Fällen, in welchen das Erhitzen der geschmolzenen Masse fortzusetzen ist, bis das Product sich leicht und vollständig in Wasser löst, wird aus den Sulfosäuren unter Ersatz der Sulfo- durch die Hydroxylgruppe o- und p-Oxycinchoninsäure, aus der Cinchoninsäure durch directen Eintritt

der Hydroxylgruppe in die β-Stellung des Pyridinkerns δ-Carbostyrilcarbonsäure gewonnen (Weidel, Cobenzl M. 1, 855; 2, 571; Königs Ber. 12, 99; vgl. Ber. 16, 2152).

Die in β-Stellung chlorirten Carbonsäuren reagiren in der bereits früher besprochenen Weise unter Austausch ihres Halogenatoms gegen die Aethoxylgruppe; als Reactionsproducte entstehen Aether von β-hydroxylirten Chinolincarbonsäuren, z. B. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH=C\,.\,CO_2H\\N=\dot{C}\,.\,OC_2H_5\end{matrix}$ (Friedländer, Göhring Ber. 17, 460; Königs, Körner Ber. 16, 2153).

3. Eine rein synthetische Methode zur Darstellung von Oxychinolincarbonsäuren, in welchen beide Substituenten Wasserstoffatome des Pyridinkerns substituiren, ist von Just (Ber. 18, 2632; 19, 1462, 1541) angegeben und verläuft in folgender Weise: Benzanilidimidchlorid vereinigt sich mit Natriummalonsäureester zu Anilbenzenylmalonester:

$$C_6H_5\,.\,CCl:N\,.\,C_6H_5 + CHNa\langle\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} = C_6H_5\,.\,C\langle\begin{matrix}N\,.\,C_6H_5\\CH\langle\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\end{matrix} + NaCl.$$

Beim Erhitzen dieser Verbindung auf 150° tritt unter Abspaltung von einem Molecül Alkohol Condensation ein. Als Reactionsproduct entsteht β-Phenyl-δ-oxy-γ-chinolincarbonsäureester entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5N:C(C_6H_5)-CH\langle\begin{matrix}CO_2\,.\,C_2H_5\\CO_2\,.\,C_2H_5\end{matrix} = C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH)=C\,.\,CO_2C_2H_5\\N=\dot{C}\,.\,C_6H_5\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

In gleicher Weise sind aus den Reactionsproducten von Benzoyl-o- und p-toluidimidchlorid $C_6H_5\,.\,CCl=N\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3$ und Natriummalonsäureester o- und p-methylirte Homologe der genannten Verbindung erhalten worden.

4. o-Amidobenzaldehyd reagirt bei 120° mit Malonsäure unter Bildung von Carbostyril-γ-carbonsäure (Friedländer, Göhring Ber. 17, 459).

Die Bildung entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CHO\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2\,.\,COOH\\\dot{C}OOH\end{matrix} = C_6H_4\langle\begin{matrix}CH=C\,.\,CO_2H\\N=\dot{C}\,.\,OH\end{matrix} + 2H_2O.$$

Sehr ähnlich ist die Bildung derselben Verbindung beim Eintragen von Eisensulfat in die heisse ammoniakalische Lösung von o-Nitrobenzalmalonsäure (Stuart Chem. Soc. 53, 143).

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH:C(CO_2H)_2\\NO_2\end{matrix} + 3H_2 = C_{10}H_7NO_3 + 3H_2O.$$

Etwas anders verhält sich der Nitrobenzoylmalonsäureester, der in alkoholischer Lösung mit Zinkblech und Salzsäuregas reducirt β-Aethoxy-δ-oxychinolin-γ-carbonsäureester $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH)=C\,.\,CO_2C_2H_5\\N=\dot{C}\,.\,OC_2H_5\end{matrix}$ bildet (Bischoff Ber. 22, 386).

5. Die bei den Synthesen der einfachen Chinolincarbonsäuren angeführte Darstellungsweise aus primären aromatischen Aminen, Aldehyden und Brenztraubensäure kann zur Bildung von Aetherderivaten der im Benzolkern hydroxylirten Oxychinolincarbonsäuren Anwendung finden, wenn an Stelle der Amine Aetherderivate von Amidophenolen zur Reaction verwendet werden.

Aus o- und p-Anisidin $CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2$, Benzaldehyd und Brenztrauben-

säure entsteht so o- und p-Methoxy-β-phenylchinolin-δ-carbonsäure (Döbner, Giesecke Ann. 242, 296).

6. β-Oxylepidin-o-carbonsäure entsteht beim kurzen Erhitzen einer verdünnt schwefelsauren Lösung von Ketomethyljulolin mit Kaliumpermanganat (Reissert Ber. 24, 853).

7. p-Methoxycinchoninsäure bildet sich bei der Oxydation von Chinin oder Cinchonin mit Chromsäure und Schwefelsäure (Skraup M. 2, 589); endlich ist δ-Oxychinaldin-γ-carbonsäure aus dem entsprechenden Aldehyd durch MnO_4K erhalten worden (Conrad, Limpach Ber. 21, 1975).

Eine Oxychinolincarbonsäure, welche die Carboxylgruppe in β-, das Hydroxyl in γ- oder δ-Stellung enthält, ist im Hundeharn aufgefunden und Kynurensäure genannt worden (Liebig Ann. 86, 125; 108, 354).

Die Oxychinolincarbonsäuren sind feste krystallinische hochschmelzende Körper. Die Verbindungen sind nicht unzersetzt flüchtig; beim Destilliren zerfallen sie in CO_2 und das entsprechende Oxychinolin; bei einigen tritt dieser Zerfall schon beim Schmelzen ein. In Wasser sind die Säuren sehr schwer, in Alkohol meist leichter löslich. In ihrem chemischen Verhalten vereinigen sie den Charakter deutlicher Säuren mit dem schwacher Basen. Da sie gleichzeitig eine Carboxyl- und eine Phenolgruppe enthalten, so können sie unter geeigneten Bedingungen mit 2 Atomen der starken Basen Salze bilden, die jedoch an Beständigkeit hinter den einbasischen zurückstehen. Mit concentrirten Mineralsäuren bilden die Oxychinolincarbonsäuren krystallinische Salze, welche häufig schon beim Erwärmen, stets durch Wasser, also auch beim Verdünnen der concentrirt sauren Lösungen zersetzt werden. Die Carboxylgruppe wird, wie bereits erwähnt, leicht abgespalten; die Hydroxylgruppen werden bei der Einwirkung von PCl_5 durch Chlor ersetzt.

β-Chinolinaldehyd $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}.CHO\end{matrix}$. Bei der Oxydation von β-Chinolinacrylsäure mit MnO_4K (Miller, Spady Ber. 18, 3404; 19, 132). Täfelchen. Schmp. 70—71°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Benzol.

Phenylhydrazinderivat $C_9H_6N.CH=N_2HC_6H_5$ (M., Sp. Ber. 18, 3405). Gelbe Blättchen. Schmp. 195—198°. Löslich in Alkohol.

β-Chinolylacetaldehyd $C_9H_6N.CH_2.CHO$. Beim Behandeln des Na-Salzes von β-Chinolinmilchsäure mit MnO_4K in der Kälte; bei der Einwirkung von concentrirter H_2SO_4 auf die freie Säure oder des galvanischen Stroms auf die essigsaure Lösung derselben (Einhorn Ber. 18, 3467; 19, 908; Carlier, Einhorn Ber. 23, 2894). Krystalle. Schmp. 103—104°. Löslich in Benzol. Das Phenylhydrazinderivat $C_9H_6N.CH_2.CH=N_2HC_6H_5$ schmilzt bei 198—199°.

o-p-Dimethylchinolin-β-aldehyd $(CH_3)_2C_9H_4N.CHO$. Beim Behandeln von o-p-Dimethylchinolin-β-acrylsäure mit MnO_4K (Panajotow Ber. 23, 1471). Gelbliche Blättchen. Schmp. 107°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Aldehyd $C_{12}H_{12}N.CHO$. Bei der Oxydation von β-Aethyl-γ-methyl-p-toluchinolin mit CrO_3 (Harz Ber. 18, 3397). Grosse Säulen. Schmp. 56—57°. Siedet oberhalb 300°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Trimethylchinolinaldehyd $C_{12}H_{12}N.CHO + 3H_2O$. Beim Behandeln von Tetramethylchinolin mit CrO_2Cl_2 (Einhorn Ber. 18, 3145). Nadeln. Schmp. 73 bis 74°; schmilzt wasserfrei bei 101,5°. Das Aldoxim schmilzt bei 203°, das Phenylhydrazon bei 207°.

---

hinolingelb $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}.CH\end{matrix}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. Beim anhaltenden Erhitzen von Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf 200° (Jacobsen, Reimer Ber. 16, 1082). Feine gelbe Nadeln. Schmp. 234—235°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol und Eisessig. Färbt Seide und Wolle gelb.

-Methylchinophtalon $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\N\end{matrix}\quad\begin{matrix}\dot{C}.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4\end{matrix}$. Beim Erhitzen von β-δ-Dimethylchinolin mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf 200° (C. Beyer J. pr. (2) 33, 407). Gelbrothe Nadeln. Schmp. 237—238°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

-Methylchinophtalon $CH_3.C_9H_5N.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. Beim Erhitzen von p-Methylchinaldin mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf 200° (Jacobsen, Reimer Ber. 16, 2603). Lange gelbe Nadeln. Schmp. 203°. Sublimirt theilweis unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

-Phenylchinaldinphtalon $C_{24}H_{15}NO_3$. Beim Erhitzen von δ-Phenylchinaldin mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf 160—180° (Geigy, Königs Ber. 18, 2407; Königs, Nef Ber. 19, 2428). Gelbe Nädelchen. Schmp. 270°. Fast unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und Eisessig.

-Oxychinaldin-γ-aldehyd $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=C.CHO\\N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Beim Kochen von δ-Oxychinaldin mit KHO und $CHCl_3$ (Conrad, Limpach Ber. 21, 1972). Gelbe Blättchen. Schmilzt bei 273° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, Natronlauge und concentrirter HCl.

henylhydrazinderivat $C_{16}H_{14}N_2O.CH=N_2HC_6H_5$ (Ber. 21, 1974). Das HCl-Salz bildet feine gelbe Nadeln, die in heissem Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich sind.

erbindung $C_{31}H_{25}N_3O_2$. Entsteht neben δ-Oxychinaldin-γ-aldehyd beim Kochen von δ-Oxychinaldin mit Kalilauge und $CHCl_3$ (Conrad, Limpach Ber. 21, 1974). Schmp. 192°. Leicht löslich in heissem Benzol, unlöslich in Kalilauge.

-m-a-Trimethyl-δ-oxychinaldin-γ-aldehyd $(CH_3)_3C_6H<\begin{matrix}C(OH)=C.CHO\\N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Beim Kochen von δ-Oxy-o-m-a-trimethylchinaldin mit $CHCl_3$ und Kalilauge (Conrad, Limpach Ber. 21, 1976). Bildet mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, dessen HCl-Salz in gelben, in Wasser und Alkohol schwer löslichen Krystallen erhalten wird.

cetonylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=\dot{C}.CH_2.CO.CH_3\end{matrix}$. Beim Kochen der alkoholischen Lösung von o-Nitrocinnamylaceton mit $SnCl_2$ (E. Fischer, Kuzel Ber. 16, 164). Lange gelbe Nadeln. Schmp. 76°. Destillirt theilweis unzersetzt. Schwer löslich in Wasser.

-Acetyl-chinaldin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.COCH_3\\N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Aus o-Amidobenzaldehyd, Acetylaceton und NaOH (Eliasberg, Friedländer Ber. 25, 1756). Dicke Nadeln (aus Ligroïn) vom Schmp. 74°, oder wasserhaltige Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 57,5°. Destillirt unzersetzt bei 306°.

xim $C_{12}H_{11}N.NOH$. Schiefe Prismen. Schmp. 143°.

-Acetyl-carbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.COCH_3\\N=\dot{C}.OH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester auf 160° (Friedländer, Göhring Ber. 16, 1838). Feine Nadeln. Schmp. 232°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge.

γ-Benzoylcarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.COC_6H_5\\N=\dot{C}.OH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von o-Amidobenz-

aldehyd mit Benzoylessigester (Friedländer, Göhring Ber. 16, 1838). Schmilzt oberhalb 270°.

o-Benzoylchinaldin $C_6H_5.CO.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\N=C.CH_3\end{matrix}$. Beim Kochen von o-Amidobenzophenon mit Paraldehyd und verdünnter H_2SO_4 (Geigy, Königs Ber. 18, 2406). Nadeln. Schmp. 107—108°.

m-Chinaldinaldehyd $CH_3.C_9H_5N.CHO$. Beim Behandeln von m-Chinaldinacrylsäure in Benzollösung mit MnO_4K (Eckhardt Ber. 22, 277). Krystallisirt aus Wasser mit Krystallwasser, welches über H_2SO_4 entweicht. Schmilzt wasserfrei bei 61°. Verflüchtigt sich mit Wasserdampf in Nadeln, die bei 73° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und verdünnten Säuren, schwer in Ligroïn und Wasser.

Phenylhydrazon $CH_3.C_9H_5N.CH=N_2HC_6H_5$. Das schwefelsaure Salz $(C_{17}H_{15}N_3)_4 + 3H_2SO_4 + 9H_2O$ bildet kleine ziegelrothe Nadeln.

p-Chinaldinaldehyd $CH_3.C_9H_5N.CHO$. Beim Behandeln einer kalten Lösung von p-Chinaldinacrylsäure mit Mn_4OK (Miller, Kinkelin Ber. 18, 3237). Nadeln. Schmp. 106°. Ziemlich schwer löslich in Ligroïn und heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Säuren.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}N_3$. Gelbe Prismen. Schmp. 160°.

Chinaldinderivat $CH_3.C_9H_5N.CH=CH.C_9H_6N$. Beim Erhitzen von p-Chinaldinaldehyd mit Chinaldin auf 150° (Miller, Kinkelin Ber. 18, 3238). Gelbe Flocken. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Anilin.

p-Acetylchinaldin $CH_3.C_9H_5N.COCH_3$. Beim Erhitzen von p-Amidoacetophenon mit Paraldehyd und Salzsäure (Berend, Thomas Ber. 25, 2548). Seideglänzende Nadeln. Schmp. 92°. Sdp. 318—320°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

p-Benzoylchinaldin $CH_3.C_9H_5N.COC_6H_5$. Beim Erhitzen von p-Amidobenzophenon mit Paraldehyd und Salzsäure (Hinz Ann. 242, 323). Blättchen. Schmp. 67 bis 68°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Chinophtalon $C_{17}H_9NO_2$ oder $C_{18}H_{11}NO_2$. Beim Erhitzen von Chinolin (aus Cinchonin) mit Phtalsäureanhydrid auf 150° (Traub Ber. 16, 298). Ist nach Jacobsen und Reimer (Ber. 16, 2602) identisch mit Chinolingelb. Gelbe Nadeln. Schmp. 235°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht in Benzol und Eisessig.

Phenochinoxanthon $C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_9H_5N$. Bei der Destillation von p-Oxychinolin mit Salicylsäure (Kostanecki Ber. 25, 1644). Weisse Nadeln. Schmp. 188°. Löslich in Alkohol.

β-Chinolincarbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N=C.CO_2H\end{matrix} + 2H_2O$. Beim Erhitzen von Chinaldin mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure (Döbner, Miller Ber. 16, 2472) und bei der Oxydation von β-β-Dichinoyl oder von Kyklothraustinsäure mit MnO_4K (Weidel, Strache M. 7, 299). Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt bei 156°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Benzol.

γ-Methylchinolin-β-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\N=C.CO_2H\end{matrix}$. Beim Erhitzen von β-Aethyl-γ-methylchinolin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 (Döbner, Miller Ber. 17, 1715; 18, 1641). Warzen (aus Wasser), Nadeln oder Prismen (aus Aether-Alkohol). Schmp. 144°.

γ-Aethylchinolin-β-carbonsäure $C_2H_5.C_9H_5N.CO_2H$. Beim Erhitzen von β-γ-Diäthylchinolin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 (Kahn Ber. 18, 3368). Nadeln. Schmilzt bei 148° unter CO_2-Abspaltung. Schwer löslich in Aether, leichter in Wasser.

γ-Isopropyl-β-carbonsäure $C_3H_7.C_9H_5N.CO_2H$. Beim Erhitzen von γ-Isopropyl-

β-isobutylchinolin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 (Spady Ber. 18, 3379). Prismatische Blättchen. Schmp. 188—189°. Sublimirt. Fast unlöslich in heissem Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol.

δ-Phenylchinolin-β-carbonsäure $C_6H_4\langle^{C(C_6H_5)=CH}_{N=\!=\!=\!=\dot{C}.CO_2H}$. Beim Behandeln von δ-Phenyl-chinaldinphtalon mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 (Königs, Nef Ber. 19, 2429). Gelbe Nadeln. Schmp. 171°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

β-Chinolyl-(β)-brompropionsäure $C_9H_6N.CHBr.CH_2.CO_2H$. Das HBr-Salz entsteht beim kurzen Erhitzen von β-Chinolinacrylsäure mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig auf 100° (Einhorn, Lehnkering Ann. 246, 167). Es bildet Krystalle, welche beim Schmelzen Zersetzung erleiden.

β-Chinolyl-(α)-oxypropionsäure $C_9H_6N.CH_2.CH(OH).CO_2H + H_2O$. Beim Erwärmen von β-(ω)-Trichlor-(α)-oxypropylchinolin mit alkoholischer Natronlauge (Einhorn Ber. 18, 3465; 19, 906). Gelbrothe Krystalle. Schmilzt bei 123—125° unter Zersetzung. Verbindet sich mit Basen und Säuren.

β-Chinolyl-milchsäure $C_9H_6N.CH(OH).CH_2.CO_2H$. Beim Behandeln von HBr-β-Chinolyl-(β)-brompropionsäure mit Soda (Einhorn, Lehnkering Ann. 246, 176). Grosse Prismen. Schmp. 176°. Leicht löslich in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Methylester $C_9H_6N.CH(OH).CH_2.CO_2.CH_3$. Beim Einleiten von HCl-Gas in die methylalkoholische Lösung der Säure (E., L. Ann. 246, 178). Grosse Prismen. Schmp. 62°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Alkohol.

Amid $C_9H_6N.CH(OH).CH_2.CO.NH_2$. Beim Behandeln von HBr-β-Chinolyl-(β)-brompropionsäure mit überschüssigem kalten NH_3, oder aus dem Anhydrid mit alkoholischem NH_3 (E., L. Ann. 246, 175). Glänzende Krystalle. Schmp. 151 bis 152°. Löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_{12}H_9NO_2$. Entsteht neben Chinolylmilchsäure beim Behandeln von HBr-Chinolyl-(β)-brompropionsäure mit Soda (E., L. Ann. 246, 169). Glänzende Nadeln. Schmp. 83°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

β-Chinolyl-acrylsäure $C_9H_6N.CH=CH.CO_2H$. Beim Kochen von β-(ω)-Trichlor-(α)-oxypropylchinolin mit Pottaschelösung (Miller, Spady Ber. 18, 3403; 19, 132; Einhorn Ber. 19, 908; E., L. Ann. 246, 164). Blättchen. Schmilzt bei 193° unter Zersetzung.

o-p-Dimethylchinolin-β-acrylsäure $(CH_3)_2C_9H_4N.CH=CH.CO_2H$. Beim anhaltenden Kochen des Chloralanhydrids des o-p-Dimethylchinaldins mit Pottaschelösung (Panajotow Ber. 20, 42). Gelbliche Nädelchen. Zersetzt sich bei 180°. Löslich in Alkohol.

γ-Chinolincarbonsäure $C_6H_4\langle^{CH=C.CO_2H}_{N=\!=\!=\dot{C}H}$. Beim Erhitzen von γ-Methylchinolin (Döbner, Miller Ber. 18, 1644) oder γ-Aethylchinolin (Riedel Ber. 16, 1613) mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 und beim Erhitzen von Acridinsäure auf 120 bis 130° (Graebe, Caro Ber. 13, 100). Kleine Tafeln. Schmp. 275°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

β-Methylchinolin-γ-carbonsäure $C_6H_4\langle^{CH=C.CO_2H}_{N=\!=\!=\dot{C}.CH_3}$. Bei der Oxydation von β-γ-Dimethylchinolin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 (Rohde Ber. 22, 267), aus dem Ester beim Erhitzen mit alkoholischer NaOH oder mit Salzsäure auf 120° (Ber. 16, 1836; 19, 37). Breite Nadeln. Schmilzt bei 234° unter CO_2-Abspaltung. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

Aethylester $C_{11}H_9NO_2.C_2H_5$. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit alkalischem Acetessigester (Friedländer, Göhring Ber. 16, 1836; Hantzsch Ber. 19, 37). Lange Nadeln. Schmp. 71°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether etc.

p-Methyl-β-äthylchinolin-γ-carbonsäure $\frac{CH_3}{C_2H_5}\rangle C_9H_4N.CO_2H + H_2O$. Beim Erwärmen von γ-p-Dimethyl-β-äthylchinolin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 (Harz Ber. 18,

3393). Nadeln, Blätter oder trikline Krystalle. Das Krystallwasser entweicht über H_2SO_4. Schmilzt wasserfrei bei 142—143°.

Aethylester $C_{12}H_{12}N.CO_2C_2H_5 + xH_2O$ (Ber. 18, 3394). Nadeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schmilzt bei 170—190° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

δ-Chinolincarbonsäure, Cinchoninsäure $C_6H_4<^{C(CO_2H)=CH}_{N=\!=\!=CH}$. Bei der Oxydation von Cinchonin mit HNO_3 (Weidel Ann. 173, 84), CrO_3 (Königs Ber. 12, 97) oder MnO_4K (Skraup M. 2, 601), bei der Oxydation von Cinchonidin, Cinchotenin, Cinchotenidin (Skraup Ann. 201, 303, Schniderschnitsch M. 10, 55), Cinchonitin (Forst, Böhringer Ber. 14, 436), Cincholepidin (Weidel M. 3,79) oder von Lepidin (Hoogewerff, Dorp. R. 2, 10) mit CrO_3 etc. Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in feinen Nadeln oder mit 2 Mol. H_2O in Tafeln oder Prismen. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Erweicht bei 235—236°, schmilzt bei 253—254°. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindet sich mit Brom zu einem in langen rothen Nadeln krystallisirenden Dibromid $C_{10}H_7NO_2.Br_2$ vom Schmp. 188°. Das entsprechende Dijodid $C_{10}H_7NO_2.J_2$ schmilzt unter Zersetzung bei 242°.

Aethylester $C_{10}H_6NO_2.C_2H_5$. Aus Cinchoninsäure durch Alkohol und HCl (Kolf, Leent R. 8, 217). Erstarrt in der Kälte. Schmp. 13°. Löslich in Aether und Benzol.

Amid $C_{10}H_6NO.NH_2$. Beim Erhitzen des Aethylesters mit wässerigem NH_3 auf 100° (ibid.). Weisse Nadeln. Schmp. 181°.

β-Methylchinolin-δ-carbonsäure, Aniluvitoninsäure $C_6H_4<^{C(CO_2H)=CH}_{N=\!=\!=C.CH_3} + H_2O$. Beim Kochen von Anilbrenztraubensäure mit Wasser (Böttinger Ann. 191, 321; Ber. 14, 90); bei der Oxydation von β-δ-Dimethylchinolin mit CrO_3 und H_2SO_4 (Beyer J. pr. (2) 33, 341); beim Erwärmen von Isatin mit Aceton und NaOH (Pfitzinger J. pr. (2) 38, 582). Nadeln oder Blättchen. Schmp. 241—242°. Sublimirt teilweis unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnten Säuren, löslich in Alkohol und Aether.

β-Aethylchinolin-δ-carbonsäure $C_2H_5.C_9H_5N.CO_2H + 2H_2O$. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Anilin, Brenztraubensäure und Propionaldehyd (Döbner Ann. 242, 270). Kleine Nadeln oder Blättchen. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser. Schmp. 173°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

β-Isopropylchinolin-δ-carbonsäure $C_6H_4<^{C(CO_2H)=CH}_{N=\!=\!=C.C_3H_7} + 1^1/_2H_2O$. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Anilin, Isobutyraldehyd und Brenztraubensäure (Döbner Ann. 242, 274). Nadeln oder Prismen. Das Krystallwasser entweicht über H_2SO_4. Schmilzt wasserfrei bei 146°. Schwer löslich in Wasser.

β-Isobutylchinolin-δ-carbonsäure $C_6H_4<^{C(CO_2H)=CH}_{N=\!=\!=C.C_4H_9} + 1^1/_2H_2O$. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Anilin, Isovaleraldehyd und Brenztraubensäure (Döbner Ann. 242, 280). Glänzende Blättchen. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Schmilzt wasserfrei bei 186°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

γ-Methylchinolin-δ-carbonsäure $CH_3.C_9H_5N.CO_2H$. Bei der Oxydation von γ-δ-Dimethylchinolin (Miller Ber. 23, 2259). Farblose, mikroskopische Blättchen. Schmp. 254°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

β-p-Dimethylchinolin-δ-carbonsäure $(CH_3)_2C_9H_4N.CO_2H$. Aus p-Methylisatin durch Aceton und NaOH (Pfitzinger J. pr. (2) 38, 584). Glänzende Blättchen. Schmp. 261—262°. Löslich in Wasser.

β-Aethyl-p-methylchinolin-δ-carbonsäure $^{C_2H_5}_{CH_3}>C_9H_4N.CO_2H$. Beim Erwärmen

der alkoholischen Lösung von p-Toluidin, Propylaldehyd und Brenztraubensäure (Miller, Daniel Ber. 23, 2266). Mikroskopische Blättchen. Schmilzt bei 244 bis 248° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

β-Furfurchinolin-δ-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H)=CH\\ N=\!=\!=\!=\dot{C}.C_4H_3O\end{matrix}$. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung von Anilin, Furfurol und Brenztraubensäure (Döbner Ann. 242, 285). Grüngelbe Nadeln. Schmilzt bei 210—215° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

β-Cinnamenylchinolin-δ-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H=CH\\ N=\!=\!=\!=\dot{C}.CH=CHC_6H_5\end{matrix}$. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Anilin, Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure (Döbner, Peters Ber. 22, 3007) und aus Aniluvitoninsäure mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ (D., P. Ber. 22, 3009). Gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 295° unter Abspaltung von CO_2. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und kaltem Alkohol, leicht in heissem.

β-Phenylchinolin-δ-carbonsäure $C_6H_5.C_9H_5N.CO_2H$. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung von Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure (Döbner, Giesecke Ann. 242, 291); aus Acetophenon, Isatinsäure und alkoholischem Kali (Pfitzinger J. pr. (2) 38, 583). Kleine Nadeln. Schmp. 207. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

β-(p)-Isopropylphenylchinolin-δ-carbonsäure $C_3H_7.C_6H_4.C_9H_5N.CO_2H$. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung von Anilin, Cuminol und Brenztraubensäure (Döbner Ann. 249, 102). Gelbe Blättchen. Schmp. 201°. Schwer löslich in Wasser.

β-(o)-Oxyphenylchinolin-δ-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H)=CH\\ N=\!=\!=\!=\dot{C}.C_6H_4.OH\end{matrix}$. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung von Anilin, Salicylaldehyd und Brenztraubensäure (Döbner Ann. 249, 100). Braungelbe Nadeln. Schmp. 238°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwerer in Aether und Ligroïn.

o-Methyl-β-phenylchinolin-δ-carbonsäure $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C(CO_2H)=CH\\ N=\!=\!=\!=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung von o-Toluidin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure (Döbner, Giesecke Ann. 242, 298). Krystalle. Schmp. 245°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

p-Methyl-β-phenylchinolin-δ-carbonsäure $\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}>C_9H_4N.CO_2H$. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung von p-Toluidin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure (Döbner, Giesecke Ann. 242, 296). Derbe Nadeln. Schmp. 238°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-γ-Diphenylchinolin-δ-carbonsäure $(C_6H_5)_2C_9H_4N.CO_2H$. Aus Isatinsäure, Desoxybenzoïn und alkoholischem Kali (Pfitzinger J. pr. (2) 38, 583). Nadeln. Schmp. 191°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol.

o-Chinolincarbonsäure $C_9H_6N.CO_2H$. Beim Erhitzen von o-Amidobenzoësäure mit Glycerin, Nitrobenzoësäure und H_2SO_4 (Schlosser, Skraup M. 2, 530), beim Erhitzen von o-Cyanchinolin mit concentrirter HCl auf 150° (Lellmann, Reusch Ber. 22, 1392), beim Erhitzen von o-a-Chinolindicarbonsäure auf 270—280° (Skraup, Brunner M. 7, 153). Nadeln. Schmp. 186—187,5°. Sublimirt. Etwas löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem oder Alkohol.

Chinaldin-o-carbonsäure, $CH_3.C_9H_5N.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. Beim Erhitzen von o-Amidobenzoësäure mit Paraldehyd und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 943) und bei der Oxydation von o-Toluchinaldin mit CrO_3 und H_2SO_4 (Miller Ber. 23, 2260). Nadeln. Schmp. 151°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

β-Aethyl-γ-methylchinolin-o-carbonsäure $\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_3\end{matrix}>C_9H_4N.CO_2H$. Bei der Oxydation von β-Aethyl-γ-methyl-o-toluchinolin mit CrO_3 und H_2SO_4 (Miller, Daniel Ber. 23, 2268). Schmp. 215—216°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol.

β-Aethyl-γ-p-dimethylchinolin-o-carbonsäure $\begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\!>\!C_9H_3N.CO_2H$. Aus β-Aethyl-γ-o-p-trimethylchinolin mit CrO_3 und H_2SO_4 (Miller, Jungmann Ber. 23, 2273). Farblose Nädelchen. Schmp. 182—183°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

m-Chinolincarbonsäure $C_9H_6N.CO_2H$. Beim anhaltenden Kochen von β-Dichinolylin mit CrO_3 in Eisessig (O. Fischer, Loo Ber. 17, 1901; 19, 2473); beim Erhitzen von m-Toluchinolin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 auf 150° (Skraup, Brunner M. 7, 142), beim Erhitzen von m-Amidobenzoësäure mit Glycerin, m-Nitrobenzoësäure, und H_2SO_4 (Skraup, Brunner M. 7, 519) und beim Erhitzen des Zinnchlorürdoppelsalzes von Amidophtalsäure mit Glycerin, Nitrophtalsäure und H_2SO_4 (Tortelli, Gazz. chim. 16, 367). Feine Nadeln. Schmp. 247° (S., B.), 248—249° (F., L.). Sublimirt in Flocken. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol.

Chinaldin-m-carbonsäure $CH_3.C_9H_5N.CO_2H$. Beim Erhitzen von m-Amidobenzoësäure mit Paraldehyd und Salzsäure (Döbner, Miller Ber. 17, 941); bei der Oxydation von m-Toluchinaldin mit CrO_3 und H_2SO_4 (Miller, Meyer Ber. 23, 2263); beim Behandeln von m-Chinaldinaldehyd mit Silberoxyd (Eckhardt Ber. 22, 281) und beim Verseifen des Nitrils (Rist Ber. 23, 3487; Richard Ber. 23, 3489). Lange glänzende Nadeln. Bräunt sich bei 270°, schmilzt unter Zersetzung bei 284°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

m-Chinaldin-acrylsäure $CH_3.C_9H_5N.CH{=}CH.CO_2H$. Beim Erhitzen von m-Amidozimmtsäure mit Paraldehyd und HCl (Eckhardt Ber. 22, 272). Kleine Prismen. Schmilzt bei 246° unter Zersetzung. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leichter in Alkohol und Benzol.

Chloralderivate. Beim Erhitzen von m-Chinaldinacrylsäure mit Chloral entstehen neben einander die Verbindungen $C_{15}H_{12}Cl_3NO_3$ und $C_{25}H_{23}Cl_5N_2O_5$.

a) $C_{15}H_{12}Cl_3NO_3$. Schmp. 201°. Das in Prismen krystallisirende HCl-Salz schmilzt oberhalb 300°.

b) $C_{25}H_{23}Cl_5N_2O_5$. Nadeln. Schmp. 128°. Löslich in Alkohol. Das HCl-Salz schmilzt bei 217°.

Iso-m-chinaldin-acrylsäure $CH_3.C_9H_5N.CH{=}CH.CO_2H$. Ist einmal in der Mutterlauge der Chinaldin-m-acrylsäuresynthese aufgefunden worden (Eckhardt Ber. 22, 273). Krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$ (Schmp. 184°), aus Alkohol mit $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol (Schmp. 204°).

p-Chinolincarbonsäure $C_9H_6N.CO_2H$. Beim Erhitzen von p-Amidobenzoësäure mit Glycerin, p-Nitrobenzoësäure und H_2SO_4 (Schlosser, Skraup M. 2, 526). Mikroskopische Tafeln. Erweicht gegen 280°, schmilzt bei 291—292°. Schwer löslich in heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol, leicht in Säuren und Alkalien.

Chinaldin-p-carbonsäure $CH_3.C_9H_5N.CO_2H$. Beim Erhitzen von p-Amidobenzoësäure mit Paraldehyd und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 939) und bei der Oxydation von p-Toluchinaldin mit CrO_3 und H_2SO_4 (Miller, Schmuck Ber. 23, 2263). Feine Nadeln. Bräunt sich gegen 240°, schmilzt bei 259°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol.

Lepidin-p-carbonsäure $CH_3.C_9H_5N.CO_2H$. Bei der Oxydation von δ-Methyl-p-toluchinolin mit CrO_3 und H_2SO_4 (Miller, Daniel Ber. 23, 2265). Farblose, strahlig gruppirte Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 250 und 270°. Schwer löslich in Wasser.

β-γ-Dimethylchinolin-p-carbonsäure $(CH_3)_2C_9H_4N.CO_2H$. Bei der Oxydation von β-γ-p-Trimethylchinolin mit CrO_3 und H_2SO_4 (Miller, Oehler Ber. 23, 2269). Bräunliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 258 und 270°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

β-o-Dimethylchinolin-p-carbonsäure $(CH_3)_2C_9H_4N.CO_2H$. Bei der Oxydation von o-p-Dimethylchinaldin mit CrO_3 und H_2SO_4 (Panajotow Ber. 20, 38). Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in langen Nadeln. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

β-Benzylidenchinaldin-p-carbonsäure $C_6H_5CH{=}CH.C_9H_5N.CO_2H$. Beim Erhitzen von Chinaldin-p-carbonsäure mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ auf 130—150° (Miller, Meyer Ber. 23, 2260). Gelbe verwachsene Nadeln. Schmp. 264°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Mineralsäuren, löslich in heissem Alkohol.

p-Chinaldinacrylsäure $CH_3.C_9H_5N.CH{=}CHCO_2H$. Beim Erhitzen von p-Amidozimmtsäure mit Paraldehyd und HCl (Miller, Kinkelin Ber. 18, 3235). Kleine Nadeln. Zersetzt sich bei 240—250°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol und verdünnten Säuren.

a-Chinolincarbonsäure $C_9H_6N.CO_2H$. Entsteht neben einer geringen Menge der m-Chinolincarbonsäure beim 5stündigen Erhitzen von m-Amidobenzoësäure mit Glycerin, m-Nitrobenzoësäure und H_2SO_4 auf 140—145° (Schlosser, Skraup M. 2, 519, vgl. Pseudochinolin-a-carbonsäure); beim Erhitzen des Zinnchlorürdoppelsalzes der Amidophtalsäure mit Glycerin, Nitrophtalsäure und H_2SO_4 (Tortelli Gazz. chim. 16, 370); beim Verseifen des Nitrils (Bedall, O. Fischer Ber. 14, 2574; 15, 683, 1980); beim Erhitzen von o-a-Chinolindicarbonsäure auf 270—280° (Skraup, Brunner M. 7, 153). Körnige Krystalle. Schmilzt nicht bis 320°. Sublimirt in Flocken. Unlöslich in Aether, Benzol und CS_2, wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Pseudochinolin-a-carbonsäure $C_9H_6N.CO_2H$. Entsteht nach Lellmann und Alt (Ann. 237, 318) beim 5stündigen Erhitzen von m-Amidobenzoësäure mit Glycerin, H_2SO_4 und m-Nitrobenzoësäure auf 160°. Pulver. Schmp. 338°.

o-Methylchinolin-a-carbonsäure $CH_3.C_9H_5N.CO_2H$. Beim Erhitzen von o-a-Dimethylchinolin mit HNO_3 (Lellmann, Lange Ann. 237, 310). Pulver. Schmp. 286°.

Trimethylchinolincarbonsäure $C_{13}H_{13}NO_2$. Bei der Oxydation des Aldehyds $C_{12}H_{12}N.CHO$ mit Ag_2O (Einhorn Ber. 18, 3145). Nädelchen. Schmp. 224°.

Phenylchinolincarbonsäure $C_6H_5.C_9H_5N.CO_2H$. Entsteht neben Phenylchinolindicarbonsäure bei der Oxydation von Phenylacridin mit MnO_4K und H_2SO_4 (Claus, Nicolaysen Ber. 18, 2706). Das mit 6 Mol. H_2O krystallisirende Ba-Salz bildet Nadeln.

β-γ-Chinolindicarbonsäure, Acridinsäure $C_6H_4\begin{cases}CH{=}C.CO_2H\\ N{=}\!\!=\!\!=C.CO_2H\end{cases}+2H_2O$. Bei der Oxydation von Acridin mit MnO_4K (Graebe, Caro Ber. 13, 100). Feine Nadeln, bildet beim Erwärmen Tafeln (mit $1H_2O$). Zersetzt sich bei 120—130° in CO_2 und Chinolin-γ-carbonsäure. Löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

β-δ-Chinolindicarbonsäure, $C_6H_4\begin{cases}C(CO_2H){=}CH\\ N{=}\!\!=\!\!=C.CO_2H\end{cases}$. Bei der Oxydation von β-Cinnamenylchinolin-δ-carbonsäure mit MnO_4K (Döbner, Peters Ber. 22, 3009). Farblose Nadeln. Schmilzt bei 246° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und $CHCl_3$, löslich in heissem Wasser und Amylalkohol.

β-p-Chinolindicarbonsäure $C_9H_5N(CO_2H)_2$. Bei der Oxydation von β-Benzylidenchinolin-p-carbonsäure mit CrO_3 und H_2SO_4 (Miller, Meyer Ber. 23, 2261). Gelbe Krystalle, bräunt sich bei 265°, schmilzt bei 275—280° unter Zersetzung. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Chinaldin-δ-p-dicarbonsäure $CH_3.C_9H_4N(CO_2H)_2$. Beim Erwärmen von p-Amidobenzoësäure mit Acetaldehyd, Brenztraubensäure und Alkohol (Miller, Meyer Ber. 23, 2262). Weisses Pulver. Sintert bei 160°. Unlöslich in den gebräuchlichen Solventien.

β-Aethylchinolin-δ-p-dicarbonsäure $C_2H_5.C_9H_4N(CO_2H)_2$. Beim Erwärmen von p-Amidobenzoësäure mit Propylaldehyd, Brenztraubensäure und Alkohol (Miller, Meyer Ber. 23, 2262). Weisses amorphes Pulver.

(α)-Chinolindicarbonsäure $C_9H_5N(CO_2H)_2$. Beim Kochen des Nitrils mit NaOH (La Coste, Valeur Ber. 20, 99). Feine Nadeln. Schmp. 268—270°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenylchinolindicarbonsäure $C_6H_5.C_9H_4N(CO_2H)_2$. Entsteht neben der Monocarbonsäure bei der Oxydation von Phenylacridin mit MnO_4K und H_2SO_4 (Claus,

Nicolaysen Ber. 18, 2708). Das mit $4H_2O$ krystallisirende Ba-Salz bildet glänzende Nadeln.

Chinolintricarbonsäure $C_9H_4N(CO_2H)_3$ (?). Bei der Oxydation von Methylacridin mit MnO_4K (Bernthsen, Bender Ber. 16, 1808). Sehr leicht löslich in Wasser.

Bz-Nitro-chinolin-β-carbonsäure $NO_2.C_6H_3\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}.CO_2H}$. Beim Kochen von Chinaldin mit HNO_3 (Döbner, Miller Ber. 15, 3076). Verwachsene Krystalle. Schmp. 219—220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

β-Chlorchinolin-γ-carbonsäure $C_6H_4\langle^{CH=C.CO_2H}_{N=\dot{C}Cl}$. Beim Behandeln von Carbostyril-γ-carbonsäure mit PCl_5 (Friedländer, Göhring Ber. 17, 460). Lange Nadeln. Schmilzt bei 200° unter Abspaltung von CO_2.

Chlorcinchoninsäure $C_9H_5NCl.CO_2H$. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf β-Oxycinchoninsäure und Behandeln des erhaltenen Chlorids mit Wasser (Königs Ber. 12, 100). Kurze Nadeln. Löslich in Alkohol.

Sulfocinchoninsäure $SO_3H.C_6H_3\langle^{C(CO_2H)=CH}_{N=\dot{C}H} + H_2O$. Beim 6stündigen Erhitzen von Cinchoninsäure mit concentrirter H_2SO_4 und P_2O_5 auf 170—180° (Weidel, Cobenzl M. 1, 845). Krystalle. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Schmilzt und sublimirt nicht. Löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Schmeckt bitter.

p-Sulfocinchoninsäure $SO_3H.C_6H_3\langle^{C(CO_2H)=CH}_{N=\dot{C}H}$. Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit concentrirter H_2SO_4 und P_2O_5 auf 260°, beim Erhitzen der vorstehenden Sulfocinchoninsäure mit rauchender H_2SO_4 auf 270° (Weidel M. 2, 565) und bei der Oxydation von Benzylidenlepidinsulfosäure mit MnO_4K (Busch, Königs Ber. 23, 2682), Nadeln. Enthält ein (B., K.) oder zwei (W.) Molecüle Krystallwasser. Letzteres entweicht oberhalb 100°. Die Säure zersetzt sich bei hohen Hitzegraden. Löslich in Wasser und Alkohol. Schmeckt bitter.

o-Brom-a-chinolincarbonsäure $C_9H_5NBr.CO_2H$. Beim Erhitzen von p-Brom-m-amidobenzoësäure mit Glycerin, o-Nitrophenol und H_2SO_4 (Lellmann, Alt Ann. 237, 313). Pulver. Schmp. 275°. Fast unlöslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$. Löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

Carbostyril-γ-carbonsäure $C_6H_4\langle^{CH=C.CO_2H}_{N=\dot{C}.OH}$. Beim Erhitzen von o-Amidobenzaldehyd mit Malonsäure auf 120° (Friedländer, Göhring Ber. 17, 459) und bei der Einwirkung von $FeSO_4$ auf die heisse Ammoniaklösung von o-Nitrobenzalmalonsäure (Stuart Chem. Soc. 53, 143). Nadeln oder Spiesse. Schmilzt oberhalb 320°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol und Eisessig.

Aethylcarbostyril-γ-carbonsäure $C_6H_4\langle^{CH=C.CO_2H}_{N=\dot{C}.OC_2H_5}$. Beim Erwärmen von β-Chlorchinolin-γ-carbonsäure mit alkoholischem Kali (Friedländer, Göhring Ber. 17, 460). Kleine Nadeln. Schmp. 133°.

δ-Oxychinaldin-γ-carbonsäure $C_6H_4\langle^{C(OH)=C.CO_2H}_{N=\dot{C}.CH_3}$. Beim Behandeln von δ-Oxychinaldin-γ-aldehyd mit MnO_4K (Conrad, Limpach Ber. 21, 1975). Krystalle. Schmilzt bei 245° unter Abspaltung von CO_2. Fast unlöslich in kochendem Wasser, Aether und Benzol.

δ-Oxy-β-phenylchinolin-γ-carbonsäure $C_6H_4\langle^{C(OH)=C.CO_2H}_{N=\dot{C}.C_6H_5} + H_2O$. Aus dem Aethylester durch verdünnte KHO (Just Ber. 18, 2633; 19, 1462). Schmp. 232°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Aethylester $C_6H_5.C_9H_4N(OH)CO_2C_2H_5$. Beim Erhitzen von Anilbenzenylmalonsäureester auf 150° (Just Ber. 18, 2633; 19, 1462). Krystalle. Schmp. 262°. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Löslich in concentrirter HCl.

o-Methyl-β-phenyl-δ-oxychinolin-γ-carbonsäure $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C(OH)=C.CO_2H\\ N=\!=\!=C.C_6H_5\end{matrix}$. Der Aethylester entsteht beim Erhitzen des Reactionsproducts von o-Benzoyltoluidimidchlorid und Natriummalonsäurediäthylester auf 170° (Just Ber. 19, 1545). Der Ester schmilzt bei 208,5°.

p-Methyl-β-phenyl-δ-oxychinolin-γ-carbonsäure $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C(OH)=C.CO_2H\\ N=\!=\!=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Der Aethylester entsteht beim Erhitzen des Reactionsproducts von Benzoyl-p-toluidimidchlorid und Natriummalonsäurediäthylester auf 160° (Just Ber. 19, 1542). Der Ester bildet lange Nadeln vom Schmp. 236°. Die durch Kochen mit verdünnter KHO aus demselben erhaltene Säure bildet feine Nadeln, welche sich bei 250° unter CO_2-Abspaltung zersetzen. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig.

β-Aethoxy-δ-oxychinolin-γ-carbonsäureäthylester $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=C.CO_2C_2H_5\\ N=\!=\!=\dot{C}.OC_2H_5\end{matrix}$. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzoylmalonsäureester mit Zink und Salzsäuregas (Bischoff Ber. 22, 386). Kleine Nadeln. Schmp. 107°.

(α)-Kynurensäure (Oxychinolincarbonsäure) $C_9H_5N(OH)CO_2H + H_2O$. Im Hundeharn (Liebig Ann. 86, 125; 108, 354; Kretschny M. 2, 58; Schmiedeberg, Schultzen Ann. 164, 155; Hofmeister, Z. phys. Chem. 5, 70). Glänzende Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 140—145°; schmilzt wasserfrei bei 257—258°. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, löslich in heissem Alkohol.

Carbostyril-δ-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H)=CH\\ N=\!=\!=\dot{C}.OH\end{matrix}$. Beim Schmelzen von Cinchoninsäure mit KHO (Königs Ber. 12, 99; 16, 2152). Nadeln. Schmilzt oberhalb 310°. Sublimirt. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol und Eisessig.

Aethylester $C_9H_5N(OH)CO_2C_2H_5$. Aus dem Ag-Salz durch Aethyljodid und beim Erhitzen von β-Aethoxychinolin-δ-carbonsäure auf 240° (Königs, Körner Ber. 16, 2155). Nadeln. Schmp. 206—207°. Löslich in Alkohol.

β-Aethoxychinolin-δ-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H)=CH\\ N=\!=\!=\dot{C}.OC_2H_5\end{matrix}$. Beim Erhitzen von β-Chlorcinchoninsäure mit Natriumäthylat (Königs, Körner Ber. 16, 2153). Nadeln. Schmp. 145—146°. Löslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren.

Aethylester $C_9H_5N(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$. Aus dem Silbersalz der vorstehenden Säure mit Aethyljodid (ibid.). Nadeln. Schmp. 86°.

o-Oxychinolin-δ-carbonsäure $C_9H_5N(OH)CO_2H + H_2O$. Beim Schmelzen von α-Sulfocinchoninsäure mit Kali (Weidel, Cobenzl M. 1, 855). Gelbes Krystallpulver. Schmilzt unter Druck bei 254—256°. Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig.

p-Oxychinolin-δ-carbonsäure $C_9H_5N(OH)CO_2H + H_2O$. Beim Schmelzen von β-Sulfocinchoninsäure mit Kali (Weidel M. 2, 571). Mikroskopische Blättchen. Wird bei 105° wasserfrei, schmilzt unter Druck bei 320°. Wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Eisessig und Mineralsäuren.

Xanthochinsäure $C_9H_5N(OH)CO_2H$. Vielleicht identisch mit p-Oxychinolin-δ-carbonsäure. Entsteht beim Erhitzen von Chininsäure mit Salzsäure auf 220—230° (Skraup M. 2, 601). Kleine gelbe Körner. Schmilzt oberhalb 300° unter theilweiser Zersetzung. Sublimirt theilweis unzersetzt. Sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln, löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

Methyläthersäure (Chininsäure) $C_9H_5N(OCH_3).CO_2H$. Bei der Oxydation von Chinin oder Conchinin mit CrO_3 (Skraup M. 2, 589). Gelbliche Prismen. Schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Sublimirt unter starker Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol.

o-Methoxy-β-phenylchinolin-δ-carbonsäure $CH_3O.C_6H_3<\begin{matrix}C(CO_2H)=CH\\ N=\!=\!=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung von o-Anisidin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure (Döbner Ann. 249, 107). Gelbe Nadeln. Schmp. 216°. Unlöslich in Wasser und Aether.

p-Methoxy-β-phenylchinolin-δ-carbonsäure, β-Phenylchininsäure

$$CH_3O.C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H)=CH\\ N=\!=\!=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$$

Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung von p-Anisidin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure (Döbner Ann. 249, 105). Nadeln. Schmp. 237°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

o-Oxychinolincarbonsäure $C_9H_5N(OH).CO_2H$. Beim Kochen von o-Oxychinolin mit CCl_4 und Kalilauge (Lippmann, Fleissner Ber. 19, 2468; M. 8, 311). Gelbes Krystallpulver. Schmp. 280°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Essigsäure, Benzol und Ligroïn.

o-Oxychinolincarbonsäure $C_9H_5N(OH)CO_2H + H_2O$. Beim Erhitzen von o-Oxychinolinnatrium mit CO_2 im Rohr auf 140—150° (Schmitt, Engelmann Ber. 20, 1217, 2690). Gelbe Prismen. Das Krystallwasser entweicht bei 100°; schmilzt wasserfrei bei 237° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

Phenylester $C_{10}H_6NO_3.C_6H_5$. Kurze Prismen. Schmp. 225—226°.

o-Oxychinolincarbonsäure $C_9H_5N(OH)CO_2H + H_2O$. Beim Eintragen von Dithiooxychinolincarbonsäure in kochende concentrirte Kalilauge (Lippmann, Fleissner M. 9, 300). Glänzende Nadeln. Schmilzt bei 256° unter Abspaltung von CO_2. Löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

p-Oxychinolincarbonsäure $C_9H_5N(OH)CO_2H$. Beim Kochen von p-Oxychinolin mit CCl_4 und Kalilauge (Lippmann, Fleissner M. 8, 322) oder beim Erhitzen von p-Oxychinolinkalium mit CO_2 im Rohr auf 160—170° (Schmitt, Altschul Ber. 20, 2695). Mikroskopische Prismen. Schmp. 200°. Zersetzt sich bei 203—204°. Löslich in Säuren.

o-Oxychinaldin-δ-(?)-carbonsäure $CH_3.C_9H_4N(OH)CO_2H + H_2O$. Beim Erhitzen von o-Oxychinaldinkalium mit CO_2 im Rohr auf 180—190° (König Ber. 21, 883). Lange gelbe Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 120°; schmilzt wasserfrei bei 207° unter Abspaltung von CO_2. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

β-Oxy-lepidin-o-carbonsäure $COOH.C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ N=\!=\!=\dot{C}.OH\end{matrix}$. Bei der Oxydation von Ketomethyljulolin (Reissert Ber. 24, 853). Farblose Nadeln. Schmp. 312,4° (corr.) Fast unlöslich in Benzol, schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig.

Brom-o-oxychinolincarbonsäure $C_9H_4NBr(OH)CO_2H$. Beim Kochen von o-Oxychinolincarbonsäure (Schmp. 237°) mit Brom und Eisessig (Schmitt, Engelmann Ber. 20, 2694). Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 233—235° unter CO_2-Abspaltung.

Nitro-o-oxychinolincarbonsäure $C_9H_4N(NO_2)(OH)CO_2H$. Beim Kochen von o-Oxychinolincarbonsäure-(Schmp. 237°)-nitrat mit Eisessig (Schmitt, Engelmann Ber. 20, 2693). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 200° in CO_2 und Nitro-oxychinolin. Schwer löslich in Eisessig, leicht in concentrirter HCl.

Nitro-dimethyl-oxychinaldincarbonsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2\\ COOH\end{matrix}>C_6H<\begin{matrix}C(OH)=C.NO_2\\ N=\!=\!=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Beim Erwärmen von o-m-a-Trimethyl-δ-oxychinaldin mit Salpetersäure (Conrad, Limpach Ber. 21, 529). Pulver. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Dithiooxychinolincarbonsäure $C_9H_5N(OH)CS_2H$. Beim 24stündigen Erhitzen von o-Oxychinolin mit xanthogensaurem Kalium und Alkohol im Rohr auf 100° (Lippmann, Fleissner M. 9, 297). Braungelbe Krystalle. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und CS_2.

Halogenalkylate.

Als tertiäre Basen addiren die Verbindungen der Chinolinreihe ein Molecül der Halogenalkyle unter Bildung quaternärer Halogenalkylate wie $C_9H_7N<^{J}_{CH_3}$. Die Additionsfähigkeit ist indess keine allgemeine Eigenschaft aller Chinolinderivate. Der Einfluss und die Stellung verschiedener Substituenten vermag dieselbe aufzuheben. Die Sulfosäuren der Chinolinbasen z. B. bilden sämmtlich, von den chlorirten und hydroxylirten Chinolinen die Orthoderivate keine Halogenalkylate. Eingehendere Untersuchungen über diese Verhältnisse liegen zur Zeit nicht vor.

Die Vereinigung der Componenten findet beim Erhitzen derselben mit oder ohne Lösungsmittel bei gewöhnlichem oder verstärktem Druck statt. Als Lösungsmittel dient vorzugsweise der dem Halogenalkyl entsprechende Alkohol (z. B. Methylalkohol für Jodmethyl). Sehr reactionsfähige Basen addiren schon bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur, schwieriger reagirende sind häufig nur bei verstärktem Druck und Temperaturen von 100—150° zur Vereinigung gebracht worden.

Dihalogenverbindungen, wie $C_2H_4Br_2$, vereinigen sich nur ausnahmsweise mit einem Molecül Base; beispielsweise entsteht beim kürzeren Erhitzen von Chinolin mit Aethylenbromid die Verbindung $C_9H_7N<^{Br}_{C_2H_4Br}$; bei anhaltendem Erhitzen der Componenten treten stets zwei Molecüle der Base mit dem Dihalogenalkyl in Reaction und es entstehen Verbindungen wie $C_9H_7N<^{Br\quad Br}_{C_2H_4}>NC_9H_7$. In analoger Weise bildet sich aus Jodoform und Chinolin der Körper $CHJ_3.(C_9H_7N)_3$.

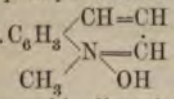
Chloressigester reagirt mit Chinolin nach Art der Halogenalkyle; als Reactionsproduct entsteht $C_9H_7N<^{Cl}_{CH_2.CO_2C_2H_5}$; die freie Chloressigsäure verbindet sich mit Chinolin unter gleichzeitiger Wasserabspaltung zu Chinolinbetain $C_9H_7N<^{CH_2}_{O}>CO$.

Die vorzugsweise dargestellten Jodalkylate setzen sich mit Silbersalzen unter Abscheidung von Jodsilber zu den entsprechenden Salzen der Ammoniumverbindungen um. Beispielsweise wird aus Chinolinjodmethylat durch Chlorsilber das Chlormethylat $C_9H_7N<^{Cl}_{CH_3}$, durch schwefelsaures Silber das Methylsulfat $(C_9H_7N.CH_3)_2SO_4$ erhalten.

Die Halogenalkylate der Chinolinbasen sind meist schön krystallisirende Körper, welche sich mit den Chloriden der Schwermetalle und den freien Halogenen zu krystallisirten Additionsproducten vereinigen.

Die den Halogenalkylaten zu Grunde liegenden Ammoniumbasen $\left(C_9H_7N<^{OH}_{CH_3}\right)$ besitzen wahrscheinlich verhältnissmässig schwach basische Eigenschaften, da die Alkylate nicht nur durch Silberoxyd, sondern auch durch Akalien und zuweilen sogar durch Ammonik zersetzt werden. Es ist indess nur in seltenen Fällen gelungen, die den übrigen bekannten organischen

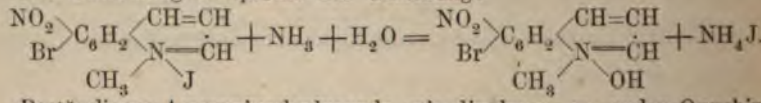
Ammoniumhydroxyden entsprechenden Producte zu erhalten. Meist, wie beim Chinolin, den Monohalogen- und den Mononitroderivaten desselben geht die Reaction über die Bildung der durch Aetherunlöslichkeit und ihre bis zur Absorption von CO_2 aus der Luft gesteigerte Basicität charakterisirten Ammoniumbasen hinaus und es entstehen ätherlösliche, durch ihre grosse Empfindlichkeit gegen oxydirende Einflüsse ausgezeichnete Basen. Nur in wenigen Fällen, wie beim o-, m- und p-Oxychinolin werden als ausschliessliche Reactionsproducte die ätherunlöslichen Ammoniumbasen erhalten (Claus, Howitz J. pr. (2) 45, 108, 240, 256). Einige Verbindungen, wie a-Nitro-ϑ-bromchinolin, a-Oxy-p-chlorchinolin und p-Methoxychinolin liefern je nach der Wahl der Reagentien das ätherunlösliche oder ätherlösliche Product; in diesen Fällen gelingt es leicht aus dem primären ätherunlöslichen Reactionsproduct das secundäre ätherlösliche zu gewinnen. Die ätherunlöslichen Producte sind nach Claus (J. pr. (2) 46, 107 u. a. a. O.) völlige Analoga der gewöhnlichen Ammoniumhydroxyde tertiärer Basen. Die dem Jodmethylat des p-Oxychinolins entsprechende Verbindung wäre demnach durch die Formel



auszudrücken (das Ammoniumhydroxyd des a-Nitro-ϑ-bromchinolins ist in Aether, wenn auch schwer löslich (Decker J. pr. (2) 45, 180); nach Claus (J. pr. (2) 46, 110) beruht das auf einer theilweisen, durch das Kochen mit Aether bewirkten Umwandlung des Hydroxyls in die ätherlösliche Base).

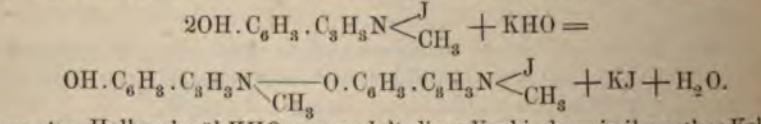
Diese Ammoniumhydroxyde entstehen aus den Halogenalkylaten beim Behandeln der concentrirten wässerigen Lösungen mit Silberoxyd (Claus J. pr. (2) 46, 107) oder wie beim a-Nitro-ϑ-bromchinolin bei der Einwirkung der theoretischen Menge Ammoniak auf die eiskalte verdünnte Lösung der Halogenverbindungen (Decker J. pr. (2) 45, 180).

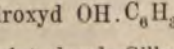
Die Umsetzung entspricht der Gleichung:



Beständigere Ammoniumhydroxyde, wie die des o-, m- und p-Oxychinolins werden auch beim Behandeln der Halogenalkylate mit Kali gewonnen.

o-Oxychinolinjodmethylat liefert bei der Einwirkung der Hälfte der äquivalenten Menge Kali ein intermediäres orangegelbes Product (Claus, Howitz J. pr. (2) 46, 226 ff.), welches in folgender Weise entsteht:



Ein zweites Halbmolecül KHO verwandelt diese Verbindung in ihr rothes Kaliumsalz, welches beim weiteren Erwärmen mit Kalilösung in o-Oxychinolinmethyliumhydroxyd  übergeht, das auch direct aus dem Halogenalkylat durch Silberoxyd erhalten wird.

Die Ammoniumhydroxyde der meisten übrigen Verbindungen der

Chinolinreihe sind so veränderlich, dass die durch Silberoxyd primär gebildeten Basen schon beim Erwärmen ihrer wässerigen und alkoholischen Lösungen oder auch schon in der Kälte in ätherlösliche, ebenfalls basische Verbindungen übergehen.

Diese ätherlöslichen Producte sind nach Claus als Alkylidenchinoline bezeichnet worden und sollen aus den Ammoniumhydroxyden durch Wasserabspaltung in der Weise entstehen, dass die mit dem N-Atom verbundene Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom des gleichfalls am Stickstoff haftenden Alkyls austritt; so dass im einfachsten Fall die Reaction nach der Gleichung verliefe:

$$C_9H_7N\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} = C_9H_7N:CH_2 + H_2O.$$

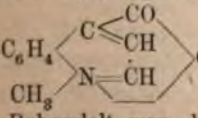
(Claus J. pr. (2) 46, 107).

Die Verbindungen, welche in Folge ihrer grossen Oxydationsfähigkeit nur schwer in reinem Zustande zu erhalten sind, entstehen bei der Einwirkung von Alkalien auf die Halogenalkylate. Behandelt man z. B. die wässerigen Lösungen der Jodmethylate des p-Nitro-, a-Nitro- oder δ-Bromchinolins mit Kalihydrat, so entstehen direct ätherlösliche Basen; trägt man in die lauwarme wässerige Lösung des a-Nitro-δ-bromchinolins, aus dem durch wässeriges Ammoniak in der Kälte die Ammoniumbase gebildet wird, eine 10—20% Alkalilauge ein, so geht der beim jedesmaligen Zusatz der Lauge auftretende Niederschlag des primär entstehenden Ammoniumhydroxyds wieder in Lösung und aus der resultirenden rothen Flüssigkeit scheidet sich die hellgelbe ätherlösliche Base ab.

Die meisten der durch Silberoxyd entstehenden Ammoniumbasen sind, selbst wenn ihre Isolirung gelungen ist, wenig beständig; sie gehen meist bereits beim Erhitzen, beim Kochen ihrer wässerigen Lösung oder auch spontan in die wasserärmeren Alkylidenchinoline über. Sehr leicht findet diese Umwandlung bei der Einwirkung von Alkalien statt (Claus. J. pr. (2) 46, 107). Auf diese Weise sind die Ammoniumbasen des a-Oxy-p-chlorchinolins und p-Methoxychinolins in die entsprechenden ätherlöslichen Producte umgewandelt worden (Claus, Howitz J. pr. (2) 43, 518; 45, 254, vgl. Claus J. pr. (2) 46, 107).

Die recht beständigen Ammoniumhydroxyde des p-Oxychinolins spalten beim Erhitzen oder bei andauernder Einwirkung des Vacuums ebenfalls ein Molecül Wasser ab, bilden aber nicht Alkylidenbasen, sondern unter Mitwirkung des Phenolhydroxyls betaïnartige Producte wie $O.C_9H_6N.CH_3$ (Claus J. pr. (2) 43, 524).

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Cinchoninsäure. Die Halogenalkylate derselben werden durch Silberoxyd (die Benzylate bereits beim Kochen mit Wasser) unter Bildung von Ammoniumhydroxyden zersetzt, welche bereits im Entstehen aus dem am Stickstoff haftenden Hydroxyl und der Carboxylgruppe die Elemente des Wassers abspalten und in Betaïne

wie  übergehen (Claus Ann. 270, 335, 345).

Behandelt man diese Betaine mit Alkalien, so gehen sie in die Alkali-

salze isomerer, ätherlöslicher und sehr leicht oxydirbarer Säuren über, welche völlige Analoga der oben besprochenen Alkylidenchinoline bilden. Diese Alkylidencinchoninsäuren entstehen auch direct aus den Halogenalkylaten der Cinchoninsäure, wenn dieselben mit mässig verdünnter Kalilauge unter möglichstem Luftabschluss behandelt werden. Die Reaction verläuft hier unter Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den am Stickstoff haftenden Gruppen. Das Brombenzylat der Cinchoninsäure geht z. B. in folgender Weise in ätherlösliche Benzylidencinchoninsäure über:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ Br \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagup C(CO_2H)\text{——}CH \\ \diagdown N(CH_2C_6H_5)=\dot{C}H \end{matrix} + KHO = C_6H_4\!\!\begin{matrix} \diagup C(CO_2H)\text{——}CH \\ \diagdown N(=CHC_6H_5)=\dot{C}H \end{matrix} + KBr + H_2O$$

(Ann. 270, 337/38).

Die Ammoniumhydroxyde sind, soweit es das vorliegende spärliche Material erkennen lässt, hygroskopische, in Wasser mit stark alkalischer Reaction lösliche, in Aether unlösliche, toxisch wirkende Verbindungen. Die alkalischen Lösungen ziehen Kohlensäure aus der Luft an und bilden mit derselben Salze, welche jedoch bereits beim Eindunsten oder beim Schütteln der Lösungen mit Aether zersetzt werden. Mit Mineralsäuren vereinigen sich die Basen unter Wasseraustritt zu Salzen, von denen die mit den Halogenwasserstoffsäuren gebildeten mit den Halogenalkylaten der Chinoline identisch sind, z. B.

$$OH.C_6H_3.C_3H_3N\!<\!\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} + HJ = OH.C_6H_3.C_3H_3N\!<\!\begin{matrix} J \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

In Alkohol lösen sich die meisten der bisher bekannten wahren Ammoniumhydroxyde unverändert auf. Nur a-Nitro-δ-brommethyliumhydroxyd bildet beim Auflösen in heissen Alkoholen die entsprechenden Alkoholate (a-Nitro-δ-bromäthyliumhydroxyd zeigt dies Verhalten nicht, ebensowenig das Methyliumhydroxyd des a-Nitro-p-bromchinolins) (Decker J. pr. (2) 45, 182, 191). Diese Alkoholate entstehen durch Austausch des Hydroxylwasserstoffs gegen das Radikal des Alkohols; so bildet sich mit Aethylalkohol das entsprechende Alkoholat in folgender Weise:

$$\begin{matrix} NO_2 \\ Br \end{matrix}\!\!>C_9H_5N\!<\!\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} NO_2 \\ Br \end{matrix}\!\!>C_9H_5N\!<\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Die Verbindungen krystallisiren aus den erkaltenden alkoholischen Lösungen, stellen in reinem Zustande hellgelbe Körper dar und können aus Aether, Benzol, $CHCl_3$ und dem dem eingetretenen Radikal entsprechenden Alkohol unverändert umkrystallisirt werden. Erwärmt man aber die Alkoholate mit einem Ueberschuss eines andern Alkohols, so wird das mit dem Sauerstoff verbundene Radikal gegen das des überschüssigen zweiten Alkohols ausgetauscht (Decker J. pr. (2) 45, 185). Beispielsweise geht das Methylalkoholat beim Erwärmen mit Benzylalkohol in das Benzylalkoholat, umgekehrt aber auch das letztere durch Methylalkohol in die Methylverbindung über; z. B.:

$$\begin{matrix} NO_2 \\ Br \end{matrix}\!\!>C_9H_5N\!<\!\begin{matrix} O.CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + C_7H_7.OH = \begin{matrix} NO_2 \\ Br \end{matrix}\!\!>C_9H_5N\!<\!\begin{matrix} O.C_7H_7 \\ CH_3 \end{matrix} + CH_3.OH.$$

Die ätherlöslichen Alkylidenchinoline sind in Folge ihrer Oxydirbarkeit nur selten in reinem Zustande erhalten worden. Wie die Ammoniumhydroxyde besitzen sie basische Eigenschaften und verbinden sich mit den Mineral-

säuren additionell zu Salzen, welche, wie die der Ammoniumbasen, mit den Alkylaten der Chinoline identisch sind

$$\left(\text{z. B. } C_9H_7N:CH_2 + HJ = C_9H_7N\!<\!\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}\right).$$

Beim Erhitzen mit Alkoholen bilden manche Alkylidenchinoline Alkoholate, welche denen des o-Nitro-δ-bromchinolinmethyliumhydroxyds völlig entsprechen (Claus J. pr. (2) 46, 124).

Die Alkylidenchinoline oxydiren sich, vorzugsweise in gelöstem Zustande, durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs. Als unbeständige Zwischenproducte der Oxydation bildet sich meist eine ganze Reihe lebhaft und verschieden gefärbter Zwischenproducte, so dass die allmähliche Umwandlung der Verbindungen in die farblosen Endproducte der Oxydation, die **β-Chinolone**, unter charakteristischem Farbenspiel verläuft.

Die β-Chinolone sind identisch mit den sogenannten Lactamäthern der Carbostyrile und können auch aus denselben dargestellt werden. Ihr einfachster Repräsentant ist das α-Methyl-β-chinolon, welches die Zusammensetzung $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH{=}CH\\N(CH_3)\end{matrix}\!>\!CO$ besitzt. Die Verbindungen sind zuweilen bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die alkoholisch-alkalischen Lösungen von Carbostyril oder beim Erhitzen von Carbostyrilnatrium mit Jodalkylen und Benzol erhalten worden (Ber. 18, 1528; 20, 2009). Wie oben erwähnt, entstehen sie auch durch Oxydation der Alkylidenchinoline. Zur quantitativen Durchführung dieser Operation erwärmt man entweder die concentrirten wässerigen Lösungen der Halogenalkylate mit Alkalien und überlässt die ausgeschiedenen Producte der Luftoxydation oder man trägt die Lösung der Halogenalkylate in eine alkalische Ferricyankaliumlösung ein. Aus den farblosen oder schwach gefärbten Reactionslösungen scheidet sich das gebildete Chinolon meist krystallinisch ab (Decker J. pr. (2) 45, 162).

Die gleiche Oxydation findet auch statt, wenn die wässerige Lösung der Alkylsulfate (aus den Ammoniumbasen durch Schwefelsäure) der Electrolyse unterworfen wird (Claus J. pr. (2) 46, 120).

Die Reaction ist in ihren einzelnen Phasen nicht mit voller Sicherheit aufgeklärt; ihr empirischer Verlauf entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH{=}CH\\N{-}CH\\CH_3\quad J\end{matrix} + KHO + O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH{-\!\!-}CH\\N(CH_3){-}CO\end{matrix} + KJ + H_2O.$$

Die Umwandlung in Chinolone scheint charakteristisch zu sein für alle diejenigen Halogenalkylate, welche (ätherlösliche) Akylidenchinoline zu bilden vermögen. Ein directer Beweis für das Ausbleiben der Reaction ist übrigens bisher nur für die Halogenmethylate des p-Oxychinolins geführt worden, welche selbst beim Kochen mit alkalischer Ferricyankaliumlösung und durch Electrolyse nicht in das entsprechende Chinolon verwandelt werden konnten (Claus J. pr. (2) 46, 117, 120).

Nach Roser (Ann. 272, 221 ff.) verläuft die Umwandlung der Alkylate in Chinolone unter intermediärer Aufspaltung des Stickstoffrings und Bildung eines Aldehyds, der nach Art der aromatischen Aldehyde in Alkohol und Säure zerfällt, von denen die letztere zu Chinolon condensirt wird. Der

von Decker beobachtete quantitative Verlauf der Reaction scheint gegen diese Auffassung zu sprechen.

Die Chinolone sind krystallinische beständige Körper, welche in Wasser schwer, in organischen Solventien leichter löslich sind. Sie besitzen, soweit ihr chemischer Charakter nicht durch negative Substituenten beeinflusst ist, schwach basische Eigenschaften und bilden mit Säuren Salze, welche sich mit Metallchloriden zu Doppelsalzen vereinigen.

Derivate des Chinolins.

Jodmethylat $C_9H_7N.CH_3$. Beim Behandeln von Chinolin mit Jodmethyl (Williams J. 1856, 534). Grosse gelbe Krystalle. Schmp. 72° (La Coste Ber. 15, 192). Beim Behandeln mit Silberoxyd oder Kali entsteht eine ölige, in Wasser mit stark alkalischer Reaction lösliche Base, welche mit Pikrinsäure ein Salz $C_9H_7N(CH_3).O.C_6H_2(NO_2)_3$ (gelbe Nadeln, Schmp. 164°) bildet. Die Verbindung ist gegen oxydirende Einflüsse sehr empfindlich und wird bereits durch den Sauerstoff der Luft, glatter durch Destillation in α-Methyl-β-chinolon verwandelt.

Chlormethylat $C_9H_7N.CH_3Cl + H_2O$. Beim 10stündigen Erhitzen von Chinolin mit Methylalkohol und concentrirter HCl auf 160° und aus dem Jodmethylat durch Chlorjod (Ostermayer Ber. 18, 593). Bei 126° schmelzende Krystalle. Verliert bei 140° das Krystallwasser. Geht beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ in α-Methyl-β-chinolon über.

Perbrommethylat $C_9H_7N.CH_3Br_2$. Beim Behandeln von $C_9H_7N.CH_3Cl$ in Alkohol mit Brom. Orangerothe Blättchen. Schmp. 123° (Ostermayer).

Jodäthylat $C_9H_7N.C_2H_5J$. Aus Chinolin und Jodäthyl (Williams J. 1856, 534). Hellgelbe Krystalle. Schmp. 118° (Spalteholz Ber. 16, 1851); 158—160° (Hoogewerff, Dorp. R. 2, 321). Geht durch Silberoxyd oder Kali in die freie, ölige, stark alkalische Base über, welche sich an der Luft zu einem rothen Harz oxydirt. (Claus, Tosse Ber. 16, 1279).

Chloräthylat $C_9H_7N.C_2H_5Cl + H_2O$. Aus dem Jodäthylat durch Chlorsilber (Claus, Tosse Ber. 16, 1278). Grosse rhombische Tafeln. Schmp. 92,5°.

Bromäthylat $C_9H_7N.C_2H_5Br + H_2O$ (Claus, Tosse). Rhombische Tafeln. Schmp. 80°. — $C_9H_7N.C_2H_5.NO_3$. Zerfliesslich. Schmp. 85° (ibid.).

Brompropylat $C_9H_7N.C_3H_7Br + 2H_2O$. Beim Erhitzen von Chinolin mit Propylbromid und Alkohol auf 100° (Claus, Collischonn Ber. 19, 2502). Tafeln. Schmp. 66°. Schmilzt wasserfrei (aus absol. Alkohol) bei 148°. Krystallisirt aus $CHCl_3$ mit einem Molecül des Lösungsmittels in grossen Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Bildet mit Chlor die Verbindung $C_9H_7N.C_3H_7BrCl_2$ (Schmp. ca. 60°); mit Brom das Perbromid $C_9H_7N.C_3H_7Br_2$ (rothe Krystalle, Schmp. 93°), mit Jod die Verbindungen $C_9H_7N.C_3H_7BrJ_2$ (braune Nädelchen, Schmp. 60°) und $C_9H_7N.C_3H_7BrJ_4$ (fast schwarze, grünschimmernde Nädelchen. Schmp. 49°).

Chlorpropylat $C_9H_7N.C_3H_7Cl + H_2O$. Aus dem Brompropylat durch AgCl (Claus, Collischonn Ber. 19, 2504). Grosse Säulen oder Tafeln. Schmp. ca. 95°; schmilzt wasserfrei bei 145°. Krystallisirt aus $CHCl_3$ mit 1 Molecül des Lösungsmittels in bei 79° schmelzenden Prismen. Bildet mit Brom die Verbindung $C_9H_7N.C_3H_7ClBr_2$ (Schmp. 84—85°), mit Jod die Verbindung $C_9H_7N.C_3H_7ClJ_4$ (Schmp. 61—62°).

Jodpropylat $C_9H_7N.C_3H_7J$ (Claus, Collischonn). Gelbe Krystalle. Schmp. 145°. Krystallisirt aus $CHCl_3$ mit 1$CHCl_3$ in gelben Prismen. Giebt mit Chlor die Verbindungen $C_9H_7N.C_3H_7J.Cl_2$ (gelbe Nadeln, Schmp. 87°) und $C_9H_7N.C_3H_7J.Cl_4$ (feine gelbe Nädelchen, Schmp. 144—145°), mit Brom entstehen $C_9H_7N.C_3H_7J.Br_2$ (rothe Tafeln, Schmp. 44°) und $C_9H_7N.C_3H_7J.Br_4$ (orangerothes Pulver). Das Trijodid $C_9H_7N.C_3H_7J.J_2$ bildet braune Prismen vom Schmp. 62°, das Pentajodid $C_9H_7N.C_3H_7J.J_4$ dunkelviolette Tafeln vom Schmp. 50°.

Jodisoamylat $C_9H_7N.C_5H_{11}J$. Gelbgrüne, metallglänzende Krystalle (Kretschny M. 2, 82). Schmp. 184—185°.

Bromisoamylat $C_9H_7N.C_5H_{11}Br + H_2O$ (Claus, Tosse Ber. 16, 1279). Gelbliche Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 87, wasserfrei bei 140°. Das Chlorisoamylat giebt ein röthlichgelbes krystallinisches Platinchloriddoppelsalz vom Schmp. 220°.

Jodallylat $C_9H_7N.C_3H_5J$. Schmp. 177,5° (Pictet J. 1882, 1079).

Chlorbenzylat $C_9H_7N.C_7H_7Cl + 3H_2O$. Beim Erhitzen von Chinolin mit Benzylchlorid auf 100° (Claus, Himmelmann Ber. 13, 2045). Grosse Tafeln. Schmp. 65°. Verliert leicht $1H_2O$; krystallisirt mit $2H_2O$ aus Alkohol in dicken rombischen Stücken vom Schmp. 129—130°; schmilzt wasserfrei bei 170° (Claus, Tosse Ber. 16, 1279). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet beim Behandeln mit Ag_2O oder Kali eine ätherlösliche Base ($C_9H_7N{=}CH.C_6H_5$ (?)), die in Wasser unlöslich ist, an der Luft leicht verharzt und mit HCl wieder das Chlorbenzylat regenerirt. Verbindet sich mit Brom zu $C_9H_7N.C_7H_7ClBr_2$. (Orangegelbe Säulen. Schmp. 91—92°.)

Das Brombenzylat bildet mit Chlor die Verbindung $C_9H_7N.C_7H_7BrCl_2$ (dünne gelbe Nadeln, Schmp 80°); mit Brom das Perbromid $C_9H_7N.C_7H_7Br_3$ (orangerothe Säulen, Schmp. 100°) und mit Jod das in dunkelvioletten Nadeln vom Schmp. 109—110° krystallisierende Jodid $C_9H_7N.C_7H_7BrJ_2$.

Chinolinphenacylbromid $C_9H_7N(CH_2CO.C_6H_5)Br$. Aus Chinolin und α-Bromacetophenon (Bamberger Ber. 20, 3340). Lange, glänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 115—118°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. Das Nitrat $C_9H_7N(CH_2.CO.C_6H_5)NO_3$ bildet glasglänzende Prismen.

Verbindung $C_9H_7N.C_3H_3Cl$. Beim Erhitzen von Chinolin mit Dichlorhydrin und Wasser (Pictet J. 1882, 1078). Zerfliesslich. Das Platinchloridsalz bildet ein gelbes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver.

Bromäthylchinolinbromid $C_9H_7N(C_2H_4Br)Br$. Beim Erwärmen von Chinolin mit Aethylenbromid auf 75—80° (Berend Ber. 14, 1349). Nadeln. Das Chlorid $C_9H_7N(C_2H_4Br)Cl$ bildet sich beim Behandeln des Bromids mit Chlorsilber und liefert ein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Aethoxylchinolinchlorid $C_9H_7N(C_2H_4.OH)Cl$ Beim Erhitzen von Chinolin mit Glykol, HCl und Wasser auf 100° (Würtz Bull. 37, 194; 39, 536). Zerfliessliche Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Das Platindoppelsalz bildet ein röthlichgelbes Krystallpulver.

Chinolinmethylenjodid $C_9H_7N{<}\begin{matrix}J\\CH_2\end{matrix}{>}\begin{matrix}J\\\\\end{matrix}{>}NC_9H_7$ Beim achttägigen Erhitzen von Chinolin mit Jodoform in Alkohol auf 100° (Rhoussopoulos Ber. 16, 880). Lange Nadeln. Schmp. 132°. — Das Chlorid $(C_9H_7N)_2CH_2Cl_2$ (Rh. Ber. 16, 2004) bildet glänzende bei 168° schmelzende Täfelchen. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Chinolinäthylenchlorid $C_9H_7N{<}\begin{matrix}Cl\\C_2H_4\end{matrix}{>}\begin{matrix}Cl\\\\\end{matrix}{>}NC_9H_7$. Beim Erhitzen von Chinolin mit Aethylenchlorid auf 100° (Rhoussopoulos Ber. 16, 879). Kleine, dünne Nadeln.

Chinolinäthylenbromid $C_9H_7N{<}\begin{matrix}Br\\C_2H_4\end{matrix}{>}\begin{matrix}Br\\\\\end{matrix}{>}NC_9H_7$. Beim mehrtägigen Erhitzen von Chinolin mit Aethylenbromid auf 40° (Rhoussopoulos Ber. 16, 879). Nadeln. Löslich in Alkohol.

Chinolinjodoform $(C_9H_7N)_3CHJ_3$. Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Chinolin und CHJ_3 (Rhoussopoulos Ber. 16, 202). Grosse Nadeln. Schmilzt bei 65° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Benzol

Chinolinbetaïn $C_9H_7N{<}\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}{>}O + H_2O$ oder $C_9H_7N{<}\begin{matrix}OH\\CH_2.COOH\end{matrix}$. Das HCl-Salz bildet sich beim Erhitzen von Chinolin mit Chloressigsäure (Gerichten Ber. 15, 1254; Rhoussopoulos Ber. 15, 2006). Dicke Krystalle. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O; schmilzt unter Zersetzung bei 171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Das HCl-Salz bildet ein in sternförmig gruppirten, orangegelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Aethylester. Das Chlorid $C_9H_7N{<}\begin{matrix}Cl\\CH_2.CO_2C_2H_5\end{matrix}$ bildet sich bei längerem Stehen

von Chinolin mit Chloressigester (Rhoussopoulos Ber. 15, 2006). Es krystallisirt in Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind. Mit Ag_2O entsteht freies Chinolin.

Chinaldinjodmethylat $CH_3.C_9H_6N.CH_3J$ (Döbner, Miller Ber. 16, 2468). Lange, gelbe Nadeln. Schmp. 195°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Mit Kali entsteht die ätherlösliche Base (Bernthsen, Hess Ber. 18, 33), vermuthlich $CH_3.C_9H_6N=CH_2$, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche gelbe Flocken bildet und beim Erwärmen zu einem rothen Farbstoff oxydirt wird (Möller Ann. 242, 302). Das Chromat $(CH_3.C_9H_6N.CH_3)_2H_2Cr_2O_7$ krystallisirt aus Wasser in orangegelben, bei 90° verpuffenden Blättchen.

Jodäthylat $CH_3.C_9H_6N.C_2H_5J$ (Spalteholz Ber. 16, 1851; Hoogewerff, Dorp R. 3, 345). Gelbe Nadeln. Schmp. 233—234°. Bildet mit KHO eine ätherlösliche Base ($C_{10}H_9N=C_2H_4$?), welche beim Erwärmen zu einem rothen Farbstoff oxydirt wird (Möller Ann. 242, 305). Das Chromat $(C_{10}H_9N.C_2H_5)_2H_2Cr_2O_7$ bildet rothgelbe, bei 100° verpuffende Nadeln.

Diäthylisocyaninjodid $C_{23}H_{35}N_2J + {}^1/_2H_2O$ (Spalteholz) oder $C_{23}H_{21}N_2J$ (Hoogewerff, Dorp). Beim Erhitzen von 2 Theilen Chinolinäthyljodid mit 1 Theil Chinaldinäthyljodid und KHO (Sp. Ber. 16, 1851); oder beim Eintröpfeln von KHO in eine kochende alkoholische Lösung von 1,9 Theilen Chinolinäthyljodid und 1 Theil Chinaldinäthyljodid (H., D. R. 3, 346). Grüne rhombische Prismen oder Tafeln. Wird bei 135° wasserfrei (Sp.). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit $1^1/_2H_2O$ und $^1/_5$ Alkohol (H., D.); verliert das Krystallwasser über H_2SO_4, den Alkohol bei 130° (H., D.). Schmilzt wasser- etc. frei bei 150—152° unter Zersetzung. Mit rother Farbe in Alkohol und Aceton löslich; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether und CS_2.

Chinaldinjodpropylat $CH_3.C_9H_6N.C_3H_7N$. Beim Erwärmen von Chinaldin mit Propyljodid (Möller Ann. 242, 306). Grünlich-gelbe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 166—167°. Löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Das Chromat $(C_{10}H_9N.C_3H_7)_2H_2Cr_2O_7$ bildet braunrothe Prismen.

Jodisobutylat $CH_3.C_9H_6N.C_4H_9J$. Beim Erhitzen von Chinaldin mit Isobutyljodid auf 115° (Möller Ann. 242, 307). Hellgelbe Tafeln. Schmp. 172°. Löslich in Alkohol.

Jodisoamylat $CH_3.C_9H_6N.C_5H_{11}J$. Beim Erhitzen von Chinaldin mit Isoamyljodid auf 140—145° (Möller Ann. 242, 308). Gelbe Prismen. Schmp. 175°. Löslich in Wasser und Alkohol.

γ-Methylchinolin-jodmethylat $CH_3.C_9H_6N.CH_3J$. Lange gelbe Nadeln (Döbner, Miller Ber. 18, 1642). Schmp. 221°. Löslich in Alkohol.

Jodisoamylat $CH_3.C_9H_6N.C_5H_{11}J$. Gelbe Tafeln (Döbner, Miller Ber. 18, 1643). Schmp. 215°. Löslich in Alkohol.

δ-Methylchinolin-(Lepidin-)-jodmethylat $CH_3.C_9H_6N.CH_3J$ (Hoogewerff, Dorp, R. 2, 318). Gelbe Prismen. Schmp. 173—174°. Löslich in Alkohol.

Jodäthylat $CH_3.C_9H_6N.C_2H_5J$ (H., D. R. 2, 321). Prismen. Schmp. 141—143°.

Jodisoamylat $CH_3.C_9H_6N.C_5H_{11}J$ (Williams J. 1855, 550; Hoogewerff, Dorp R. 3, 352). Gelbe Prismen, Schmp. 158—160°.

Lepamin $C_{20}H_{32}N_2$. Entsteht beim Kochen eines neben dem Jodid $CH_3.C_9H_6N.C_5H_{11}J$ entstehenden wasserunlöslichen Körpers mit Alkali (Williams J. 1863, 43). Flüssig. Sdp. 275°. Bildet mit C_2H_5J ein öliges Jodid; mit 2 Mol. HCl krystallinisches, unter 100° schmelzendes Salz.

Dimethylcyaninjodid $C_{21}H_{19}N_2J$. Beim Eintröpfeln von Kali in die kochende wässerige Lösung von 2 Theilen Chinolinjodmethylat und 1 Theil Lepidinjodmethylat (Hoogewerff, Dorp R. 2, 318). Feine grüne Nadeln. Schmp. 29[illegible]. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und $CHCl_3$, fast unlöslich in Aether und Benzol. Löslich in Ammoniak. Wird von Säuren mit gelblicher Farbe gelöst, von CO_2 entfärbt; das kohlensaure Salz wird beim Erwärmen der Lösung und durch Alkohol zersetzt. — Das Chlorid $C_{21}H_{19}N_2Cl + 5H_2O$ (grün) schmilzt unter Zersetzung gegen 300°; löst sich in Alkohol, ist unlöslich in Aether und Salzsäure.

Dyäthylcyaninjodid $C_{23}H_{23}N_2J$. Bei der Einwirkung von Kali auf die siedende wässerige Lösung von Chinolinjodäthylat und Lepidinjodäthylat (Hoogewerff,

Dorp R. 2, 321). Grüne Prismen. Schmp. 271—273°. Das Bromid $C_{33}H_{33}N_2Br$ bildet kleine, oberhalb 290° schmelzende Nadeln.

Diamylcyaninjod $C_{29}H_{35}N_2J + 1^1/_2H_2O$. Bei der Einwirkung von Kali auf die alkoholische Lösung von 2 Theilen Chinolinisoamyljodid und 1 Theil Lepidinisoamyljodid (Hoogewerff, Dorp R. 2, 28, 42, 324; 3, 352; Hofmann J. 1862, 351; Nadler, Merz Z. 1867, 343). Grüne Tafeln oder messinggelbe Krystalle. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schmilzt rasch erhitzt gegen 100°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Die freie, durch Ag_2O abgeschiedene Base $C_{29}H_{36}N_2O$ bildet eine zähe broncefarbene Masse. — Mit HCl entsteht das in farblosen Schuppen krystallisirende Salz $C_{29}H_{35}N_2J.2HCl$. — Das Perjodid $C_{29}H_{35}N_2J_3$ bildet dunkelgrüne, bei 187—189° schmelzende Nadeln. — Das Chlorid $C_{29}H_{35}N_2Cl$ bildet blaue, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Prismen. — Das Nitrat $C_{29}H_{35}N_2.NO_3 + H_2O$ (aus dem Jodid und $AgNO_3$) bildet glänzende broncefarbene Nadeln; es verbindet sich mit 2 Mol. HCl zu dem in farblosen Nadeln krystallisirenden Salz $C_{29}H_{35}N_2.NO_3.2HCl$, welches beim Erwärmen in das blaue einsäurige Salz $C_{29}H_{35}N_2.NO_3.HCl$ übergeht. — Das Sulfat $(C_{29}H_{35}N_2)_2SO_4 + 2H_2O$ bildet blaue Nadeln.

Verbindung $C_{58}H_{68}N_4S_2O_2$. Entsteht beim Erwärmen von Diamylcyaninnitrat mit alkoholischem Schwefelammonium auf 100° (Nadler, Merz Z. 1867, 343). Röthlichgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die mit Säuren gebildeten Salze werden durch Wasser zerlegt.

Cyanin $C_{30}H_{39}N_2J$. Aus Lepidinjodisoamylat durch Kalilauge (Hofmann J. 1862, 351; Williams J. 1860, 735). Grünglänzende Prismen. Schmilzt zu einer blauen Flüssigkeit und zersetzt sich beim höheren Erhitzen. In Alkohol mit tiefblauer Farbe löslich, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Mineralsäuren zu gelben wasserlöslichen Salzen, die durch Kochen mit Wasser und durch Alkalien unter Abscheidung von Cyanin zersetzt werden. — Das Chlorid $C_{30}H_{39}N_2Cl$ bildet grüne, metallglänzende Prismen. — Silberoxyd scheidet aus Cyanin die freie Base ab als dunkelblaue, undeutlich krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche Masse.

o-Toluchinolinjodmethylat $CH_3.C_9H_6N.CH_3J$ (Skraup M. 2, 153). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether.

m-Toluchinolin-jodmethylat $CH_3.C_9H_6N.CH_3J + {}^1/_2H_2O$ (Skraup M. 3, 381). Hellgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

p-Toluchinolinjodmethylat $CH_3.C_9H_6N.CH_3J$ (Skraup M. 2, 158). Feine gelbliche Prismen.

Dimethyl-methylocyanin $C_{22}H_{21}N_2J + 2H_2O$. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung eines Gemenges gleicher Molecüle von p-Toluchinolinmethyljodid und Lepidinmethyljodid mit Kali (Hoogewerff, Dorp R. 3, 342). Blauviolette Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei bei 275—277°. Löslich in Alkohol, wenig in Wasser.

β-Aethylchinolin-jodmethylat $C_2H_5.C_9H_6N.CH_3J$ (Döbner Ann. 242, 373). Grüngelbe Nadeln. Schmp. 180°.

δ-Aethylchinolinjodmethylat $C_2H_5.C_9H_6N.CH_3J$ (Reher Ber. 19, 2999). Gelbe Krystalle. Schmp. 149°.

m-Cumochinolinjodmethylat $C_3H_7.C_9H_6N.CH_3J$ (Widman Ber. 19, 267). Feine gelbe Nadeln. Schmp. 200°.

β-γ-Dimethylchinolinjodmethylat $(CH_3)_2C_9H_5N.CH_3J + {}^1/_2H_2O$ (Rohde Ber. 22, 271). Hellgelbe Nadeln. Schmp. 218°.

β-δ-Dimethylchinolinjodmethylat $(CH_3)_2C_9H_5N.CH_3J$ (Beyer J. pr. (2) 33, 406). Nadeln. Schmp. 225—226°.

Jodäthylat $(CH_3)_2C_9H_5N.C_2H_5J$ (ibid.). Kleine gelbe Nadeln. Schmp. 214°.

γ-δ-Dimethylchinolinjodmethylat $(CH_3)_2C_9H_5N.CH_3J$ (Knorr Ann. 245, 364). Nadeln. Schmp. 190—191°.

o-Methylchinaldinjodmethylat $\begin{matrix}(o)CH_3\\(\beta)CH_3\end{matrix}\!>\!C_9H_5N.CH_3J$ (Möller Ann. 242, 309). Gelbe Nadeln. Schmp. 221°. Die freie Base $(CH_3)_2C_9H_5N{=}CH_2$ (?) bildet gelbe, in Alkohol

und Aether leicht lösliche Flocken. Das Chromat $((CH_3)_2.C_9H_5N.CH_3)_2.H_2CrO_4$ krystallisirt aus Wasser in orangegelben Nadeln.

Jodäthylat $(CH_3)_2C_9H_5N.C_2H_5J$. Beim Erhitzen von Methylchinaldin mit Jodäthyl auf 140° (Möller Ann. 242, 310). Gelbe Nadeln. Schmp. 228—229°.

p-Methylchinaldinjodmethylat $\begin{matrix}(p)CH_3\\(\beta)CH_3\end{matrix}\!>C_9H_5N.CH_3J$ (Möller Ann. 242, 311). Gelbe Nadeln. Schmp. 236—237°. Das Chromat bildet orangegelbe Nadeln.

γ-Methyl-β-Aethylchinolinjodmethylat $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>C_9H_5N.CH_3J$ (Döbner, Miller Ber. 17, 1715). Gelbe Nadeln. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 196°.

γ-Aethyl-β-propylchinolinjodmethylat $\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}\!>C_9H_5N.CH_3J + H_2O$ (Kahn Ber. 18, 3364). Gelbe Nadeln. Schmp. 172°.

γ-Isopropyl-β-isobutylchinolinjodmethylat $\begin{matrix}C_3H_7\\C_4H_9\end{matrix}\!>C_9H_5N.CH_3J + H_2O$ (Spady Ber. 18, 3375). Feine gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 180°.

o-p-Dimethylchinaldin-jodmethylat $(CH_3)_3C_9H_4N.CH_3J + H_2O$ (Panajotow Ber. 20, 34). Kleine gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

p-δ-Dimethylchinaldin-jodmethylat $(CH_3)_3C_9H_4N.CH_3J + H_2O$ (Pfitzinger J. pr. (2) 38, 46). Glänzende Nadeln. Schmilzt rasch erhitzt bei 225—226°.

o-γ-Dimethyl-β-äthylchinolinjodmethylat $\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!>C_9H_4N.CH_3J + 2H_2O$ (Harz Ber. 18, 3401). Weisse, bei 100° unter Wasserverlust gelb werdende Nadeln.

m-γ-Dimethyl-β-äthylchinolinjodmethylat $\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!>C_9H_4N.CH_3J + H_2O$ (Harz Ber. 18, 3399). Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser.

p-γ-Dimethyl-β-äthylchinolinjodmethylat $\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!>C_9H_4N.CH_3J + H_2O$ (Harz Ber. 18, 3386). Gelbe Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt wasserfrei bei 218° unter Zersetzung.

Jodäthylat $C_{13}H_{15}N.C_2H_5J + {}^1/_2H_2O$ (Harz Ber. 18, 3387). Gelbe Krystalle. Schmp. 112—114°.

Aethylen-(β)-chinolin-(m)-chinaldinjodmethylat $(C_9H_6N.CH=CH.C_9H_5N(CH_3)).CH_3J$ (Wartanian Ber. 23, 3650). Goldgelbe Nädelchen. Schmp. 225—226°.

Bromadditionsproduct $C_{20}H_{14}N_2Br_2.CH_3J$ Beim Behandeln der Chloroformlösung des Jodmethylats mit Brom (Wartanian Ber. 23, 3651). Feine Spiesse. Zersetzt sich von 180° an, schmilzt bei 210°.

β-Phenylchinolinjodmethylat $C_6H_5.C_9H_6N.CH_3J$ (Döbner, Miller Ber. 19, 1198). Orangefarbene, dicke Krystalle. Schmp. 197°.

Jodäthylat $C_6H_5.C_9H_6N.C_2H_5J$. Aus β-Phenylchinolin und Jodäthyl (Döbner, Miller Ber. 19, 1200). Gelbe Prismen. Schmp. 195°. Das Chlorid $C_6H_5.C_9H_6N.C_2H_5Cl$ verbindet sich mit $PtCl_4$ zu einem bei 227—234° schmelzenden Doppelsalz. Das Chlorid liegt wahrscheinlich auch in der bei der Darstellung von Phenylchinolin aus Zimmtaldehyd, Anilin etc. entstehenden Verbindung $C_{17}H_{16}NCl + 2H_2O$ vor. Dieselbe bildet feine seideglänzende Nadeln und bildet mit $PtCl_4$ ein bei 227—234° schmelzendes Doppelsalz.

o-Phenylchinolinjodmethylat $C_6H_5.C_9H_6N.CH_3J$ (La Coste, Sorger Ann. 230, 42). Gelbe Krystalle. Schmp. 163°.

p-Phenylchinolinjodmethylat $C_6H_5.C_9H_6N.CH_3J + 2H_2O$. (La Coste, Sorger Ann. 230, 18). Gelbe Prismen. Schmp 194°.

Jodäthylat $C_6H_5.C_9H_6N.C_2H_5J + H_2O$ (ibid.). Krystallisirt aus heissem Wasser mit $2H_2O$ in feinen gelben Nadeln, beim Stehen geben dieselben 1 Mol. H_2O ab und verwandeln sich in derbe Prismen. Verliert bei 110° das Krystallwasser; schmilzt bei 169°.

δ-Methyl-β-phenylchinolin-(Flavolin)-jodmethylat $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!>C_9H_5N.CH_3J$. Beim Erhitzen von Flavolin mit Jodmethyl auf 100° (Bernthsen, Hess Ber. 18, 34).

Glänzende gelbe Prismen. Schmilzt bei 185° unter Zersetzung. Bildet mit KHO die ätherlösliche Base $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C_9H_5N{=}CH_2$ (?).

β-Bromchinolinjodmethylat $BrC_9H_6N.CH_3J$. Beim Erwärmen der Componenten auf Wasserbadtemperatur oder im Rohr auf 120° (La Coste Ber. 14, 919; 15, 188; Claus, Pollitz J. pr. (2) 41, 43). Kleine gelbe Nädelchen. Zersetzt sich von 210° an. Löslich in heissem Wasser, schwerer in Alkohol Beim Behandeln mit Ag_2O oder NaOH entsteht die freie, stark alkalische Ammoniumbase, welche beim Verdunsten der Lösung in das Anhydrid $(C_9H_6Br.N(CH_3))_2O$ übergehen soll (La Coste). Das Anhydrid bildet glänzende Nadeln (aus Alkohol), schmilzt bei 146—147°, löst sich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Wasser, reagirt neutral. Natriumäthylat verwandelt das Jodmethylat in eine ölige Verbindung, wahrscheinlich $Br.C_9H_6N.CH_3(OC_2H_5)$, welche mit Wasser das Anhydrid $(BrC_9H_6N.CH_3)_2O$ bildet.

Chlormethylat $BrC_9H_6N.CH_3Cl$. Aus dem Jodmethylat durch AgCl (Claus, Pollitz J. pr. (2) 41, 43). Spiessige Prismen Schmilzt bei 110° unter Zersetzung. Das Platinsalz $(BrC_9H_6N.CH_3Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ krystallisirt aus heisser HCl in seidegläuzenden orangegelben Nadeln (Cl., P., vgl. La Coste), welche bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

Bromäthylat $BrC_9H_6N.C_2H_5Br$. Krystallisirt mit 2 Molecülen Alkohol in gelben Prismen (Claus, Tornier Ber. 20, 2873). Wird bei 100° alkoholfrei, schmilzt bei 216°.

m-Chlorchinolinjodmethylat $ClC_9H_6N.CH_3J$ (La Coste, Bodewig Ber. 17, 927). Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 231—232° unter Zersetzung.

m-Bromchinolinjodmethylat $BrC_9H_6N.CH_3J$ (Claus, Vis J. pr. (2) 38, 389). Gelbe Nadeln oder Säulen. Schmp. 240°.

Bromäthylat $BrC_9H_6N.C_2H_5Br$ (Claus, Tornier Ber. 20, 2881). Seidegläuzende Nadeln. Schmp. 214°.

p-Chlorchinolinjodmethylat $ClC_9H_6N.CH_3J$ (La Coste Ber. 15, 559). Gelbe Krystallkrusten. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Das Chlorid bildet ein orangegelbes krystallinisches Platindoppelsalz.

p-Bromchinolinbromäthylat $BrC_9H_6N.C_2H_5Br$ (Claus, Tornier Ber. 20, 2874). Nadeln. Schmp. 230°.

a-Bromchinolinjodmethylat $BrC_9H_6N.CH_3J$ (Claus, Vis J. pr. (2) 38, 388). Rhombische Krystalle. Schmp. 205°.

Bromäthylat $BrC_9H_6N.C_2H_5Br$ (Claus, Tornier Ber. 20, 2879). Kleine Nadeln. Schmp. 290°.

Jodchinolinjodmethylat $JC_9H_6N.CH_3J$ (La Coste Ber. 18, 783.). Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Das Chlormethylat krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in kurzen, gelben Prismen und bildet ein rothgelbes, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz.

o-a-Dibromchinolinjodmethylat $Br_2C_9H_5N.CH_3J$. Beim Erhitzen von o-a-Dibromchinolin mit Methyljodid auf 100° (La Coste Ber. 15, 191). Feine rothe Nadeln. Verflüchtigt sich ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung ein aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirendes Product, angeblich ein Anhydrid $(Br_2C_9H_5N.CH_3)_2O$ aus. — Das Chlormethylat giebt ein gelbliches, pulvriges Platindoppelsalz.

m-δ-Dibromchinolinjodmethylat $Br_2C_9H_5N.CH_3J$ (Claus, Welter J. pr. (2) 40, 393). Mikroskopische Nadeln. Schmp. 271°.

p-Nitrochinolinjodmethylat $(NO_2)C_9H_6N.CH_3J$. Beim Erhitzen von p-Nitrochinolin mit CH_3J und Alkohol auf 100° (La Coste Ber. 16, 669). Rothgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung.

a-Nitro-p-toluchinolinjodmethylat $\begin{matrix}NO_2\\CH_3\end{matrix}\!>\!C_9H_5N.CH_3J$. (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3655). Gelbe Nadeln oder weisse Rhomboëder. Schmp. 189—190°.

a-Nitro-δ-bromchinolinjodmethylat $\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}\!>\!C_9H_5N.CH_3J$. Beim 3—4stündigen Erhitzen der Componenten auf 130—140° (Claus, Decker J. pr. (2) 39, 305).

Dunkelrothe Blättchen oder Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 205 bis 210°.

Chlormethylat $\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}\!>\!C_9H_5N.CH_3Cl$ (Cl., D.). Farblose Nadeln. Zersetzt sich bei 204°.

a-Nitro-δ-bromchinolinmethyliumhydroxyd $\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}\!>\!C_9H_5N.CH_3.OH$. Beim Zersetzen des in viel eiskalten Wassers vertheilten Jodmethylats mit der verdünnten wässerigen Lösung der theoretischen Menge Ammoniaks (Decker J. pr. (2) 45, 179, vgl. Claus, Decker J. pr. (2) 39, 305). Das Product scheidet sich aus der Reactionslösung in glänzenden hellgelben Nadeln ab; krystallisirt aus Aether bei – 20° in langen gelben Nadeln. Unlöslich in kaltem Aether und Benzol, löslich in den heissen Flüssigkeiten (vgl. Text). In überschüssigem Alkali mit rother Farbe löslich. Oxydirt sich leicht in Lösung und beim Erwärmen.

a-Nitro-δ-brom-methylenchinolin $\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}\!>\!C_9H_5N\!=\!CH_2$ (?). Beim Eintragen von 10 bis 20% Natronlauge in die lauwarme wässerige Lösung des Jodmethylats (Claus J. pr. (2) 46, 111). Hellgelbe, in Aether leicht lösliche Krystalle. Mit concentrirter Lauge bildet sich ein rother (salzartiger?) Niederschlag, der schon durch Aether unter Bildung von Nitrobrommethylenchinolin zersetzt wird.

a-Nitro-δ-bromchinolinmethyliummethylat $\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}\!>\!C_9H_5N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\O.CH_3\end{matrix}$. Beim Lösen von Nitrobromchinolinmethyliumhydroxyd in heissem Methylalkohol (Decker J. pr. (2) 45, 184). Braune Krystalle. Schmp 81°. Zersetzt sich bei 120°.

a-Nitro-δ-bromchinolinmethyliumäthylat $\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}\!>\!C_9H_5N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OC_2H_5\end{matrix}$ (Claus, Decker J. pr. (2) 39, 309; Decker J. pr. (2) 45, 185). Braunrothe grosse Tafeln.

Propylat $\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}\!>\!C_9H_5N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OC_3H_7\end{matrix}$ (Decker J. pr. (2) 45, 186). Braungelbe Krystalle (aus Propylalkohol).

Isopropylat $(NO_2)Br.C_9H_5N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OC_3H_7\end{matrix}$ (Cl., D. J. pr. (2) 39, 309; D. J. pr. (2) 45, 187). Grosse, dicke, gelbe Tafeln. Schmp. 95°.

Isobutylat $(NO_2)Br.C_9H_5N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\O.C_4H_9\end{matrix}$ (D. J. pr. (2) 45, 187). Grosse braune Tafeln. Schmp. 70°. Zersetzt sich an der Luft.

Amylat $(NO_2)Br.C_9H_5N(CH_3)O.C_5H_{11}$ (D. J. pr. (2) 45, 188). Grosse rothbraune Prismen. Schmp. 65°.

Benzylat $(NO_2)Br.C_9H_5N(CH_3)O.CH_2C_6H_5$. Gelbe bis röthlich-braune Tafeln (aus Benzylalkohol). Schmp. 120; bräunt sich gegen 150°.

a-Nitro-p-brom-chinolinjodmethylat $(NO_2)Br.C_9H_5N.CH_3J$ (Claus, Zuschlag J. pr. (2) 40, 463). Nadeln. Schmilzt bei 265° unter Zersetzung.

(p)-Amidophenylchinolinjodmethylat $NH_2.C_6H_4.C_9H_6N.CH_3J$. Aus Amidophenylchinolin und Jodmethyl bei 100° (Jellinek M. 7, 358). Rothgelbe mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 220° unter Zersetzung.

Dimethylamidochinolinjodmethylat $(CH_3)_2N.C_9H_6N.CH_3J$ (La Coste Ber. 16, 672). Rothe Nadeln. Löslich in Wasser.

Chlormethylat $(CH_3)_2N.C_9H_6N.CH_3Cl$. Beim Erhitzen von Dimethylamidochinolin mit Holzgeist und HCl (Ostermayer Ber. 18, 596). Rothe Nadeln. Schmp. 244°. — Das Platindoppelsalz ist ein gelber krystallinischer Niederschlag

o-Oxychinolinjodmethylat $OH.C_9H_6N.CH_3J + H_2O$. Beim Erhitzen von o-Oxychinolin mit Jodmethyl auf 100° (Claus, Howitz J pr. (2) 42, 224). Gelbe Prismen oder Tafeln. Zersetzt sich oberhalb 140°, ist bei 170° geschmolzen.

Chlormethylat $OH.C_9H_6N.CH_3Cl$ (Claus, Howitz J. pr. (2) 42, 225). Hellgelbe Nadeln oder Prismen. Schmilzt gegen 260° unter Bräunung und Zersetzung.

Verbindung $OH.C_9H_6N(CH_3)-(^o)-OC_9H_6N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$. Bei der Einwirkung von 1 Mol. KHO oder von Ammoniak auf 2 Mol. o-Oxychinolinjodmethylat (Claus,

Howitz J. pr. (2) 42, 226; 45, 256) oder aus dem Jodmethylat durch Aetzbaryt (J. pr. (2) 45, 259). Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich von 215° an. Verbindet sich mit einem zweiten Molecül KHO zu einem rothen Kaliumsalz.

o-Oxychinolinmethyliumhydroxyd $OH.C_9H_6N(CH_3)OH$. Beim Erhitzen der vorstehenden Verbindung mit KHO; aus dem Jodmethylat durch Ag_2O oder aus dem Sulfat $(OH.C_9H_6N(CH_3))_2SO_4$ durch Aetzbaryt (Claus, Howitz J. pr. (2) 45, 258, 259; identisch mit dem von Lippmann und Fleissner (M. 10, 669) als Methoxychinolin-oxychinoliniummethylhydrat beschriebenen Product). Rothe Säulen. Erweicht bei 110°, schmilzt gegen 115°. In Wasser und Alkohol mit stark alkalischer Reaction löslich, unlöslich in Aether. Die Lösungen absorbiren CO_2 aus der Luft, das entstandene Salz zersetzt sich beim Eindunsten der Lösung.

o-Methoxychinolinjodmethylat $CH_3O.C_9H_6N.CH_3J + H_2O$ (Claus, Howitz J. pr. (2) 42, 229). Hellgelbe glänzende Blättchen. Verliert das Krystallwasser bei 100°, färbt sich bei 120° roth und schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Löslich in Wasser.

Aethoxyl-o-oxychinolin. Das Chlorid $OH.C_9H_6N\begin{matrix}Cl\\C_2H_4OH\end{matrix}$ bildet sich beim zehntägigen Erhitzen von o-Oxychinolin (?) mit Glykol und HCl auf 100° (Würtz Bull. 40, 341), die durch Silberoxyd abgeschiedene Base reagirt stark alkalisch.

m-Oxychinolinjodmethylat $OH.C_9H_6N.CH_3J$. Aus m-Oxychinolin und Jodmethyl bei 130° (Claus, Massan J. pr. (2) 45, 238). Glänzende gelbbraune, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmilzt bei 251° unter Zersetzung.

Chlormethylat $OH.C_9H_6N.CH_3Cl$ (ibid.). Schmp. 238°.

m-Oxychinolinmethyliumhydroxyd $OH.C_9H_6N.(CH_3).OH$. Beim Behandeln der concentrirten wässerigen Lösung des Jod- oder Chlormethylats mit feuchtem Silberoxyd (Claus, Howitz J. pr. (2) 45, 239). Die gelbrothe, grün fluorescirende, stark alkalische Lösung hinterlässt beim Eindunsten ein braunes Oel, welches nach längerem Stehen über H_2SO_4 hygroskopische Nadeln absetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch HCl in das Chlormethylat verwandelt.

p-Oxychinolinjodmethylat $OH.C_9H_6N.CH_3J + H_2O$. Aus p-Oxychinolin und Jodmethyl bei 100° (Claus, Howitz J. pr. (2) 42, 331). Röthlich-gelbe Prismen oder Säulen. Zersetzt sich bei 225—230°.

Chlormethylat $OH.C_9H_6N.CH_3Cl + H_2O$ (Claus, Howitz J. pr. (2) 42, 232; 43, 520). Gelbliche Säulen oder Prismen.

p-Oxychinolinmethylsulfat $(OH.C_9H_6N.CH_3)_2SO_4 + 5H_2O$ (Cl., H. J. pr. (2) 43, 521). Gelbliche Krusten oder Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 110°.

p-Oxychinolinmethyliumhydroxyd $OH.C_9H_6N.CH_3.OH + H_2O$. Beim Behandeln der concentrirten wässerigen oder alkoholischen Lösungen der Halogenalkylate mit Silberoxyd oder Alkali (Claus, Howitz J. pr. (2) 43, 521). Gelbe Nadeln oder Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 60—70°; färbt sich bei 100—110° dunkel, zersetzt sich gegen 200°. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

p-Oxychinolinmethylbetaïn $O.C_9H_6N.CH_3$. Beim anhaltenden Trocknen von p-Oxychinolinmethyliumhydroxyd im Exsiccator oder durch Erhitzen (Claus, Howitz J. pr. (2) 43, 523). Dunkelrothe hygroskopische Nädelchen. In Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich. Bildet mit Wasser wieder das Ammoniumhydroxyd.

Bromäthylat $OH.C_9H_6N.C_2H_5Br$. Aus p-Oxychinolin und Aethylbromid bei 100° (Claus, Howitz J. pr. (2) 43, 525). Farblose Tafeln oder Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

p-Oxychinolinäthyliumhydroxyd $OH.C_9H_6N.(C_2H_5)OH + H_2O$. Aus dem Bromäthylat durch Alkali oder Ag_2O (Cl., H. J. pr. (2) 43, 525). Glasglänzende röthliche Prismen oder Säulen. Färbt sich bei 70° roth, zersetzt sich gegen 140° unter Aufschäumen. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

p-Oxychinolinbenzylchlorid $OH.C_9H_6N.C_7H_7Cl + H_2O$. Aus p-Oxychinolin und Benzylchlorid bei Wasserbadtemperatur (Cl., H. J. pr. (2) 43, 526). Farblose massive Tafeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser, bräunt sich gegen 230°,

schmilzt bei 235—237° unter Zersetzung. Löslich in Wasser. Das Platindoppelsalz bildet ein krystallinisches Pulver.

p-Oxychinolinbenzyliumhydroxyd $OH.C_9H_6N(C_7H_7).OH + 2H_2O$. Aus dem Chlorid durch NH_3, Alkali, Silberoxyd etc. (Cl., H. J. pr. (2) 43, 527). Ziegelrothe lange Säulen oder Prismen. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 im Vacuum. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

p-Oxychinolinbenzylbetaïn $\overline{O.C_9H_6N.C_7H_7}$. Beim 13tägigen Trocknen von p-Oxychinolinbenzyliumhydroxyd über H_2SO_4 im Vacuum (Cl., H. J. pr. (2) 43, 529). Dunkelrothes, sehr hygroskopisches Pulver. Geht unter Wasseraufnahme leicht in das Ammoniumhydroxyd über.

p-Methoxychinolin-(p-Chinanisol)-jodmethylat $CH_3O.C_9H_6N.CH_3J$ (Skraup M. 6, 766). Kleine Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°.

δ-Oxychinaldinjodmethylat $\begin{matrix}(\delta)OH\\(\beta)CH_3\end{matrix}\!>C_9H_5N.CH_3J + H_2O$. Beim Erhitzen von Natriumoxychinaldin mit Jodmethyl und Benzol auf 140° (Conrad, Eckhardt Ber. 22, 73). Lange Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser; schmilzt bei 217°. — Das Chlorid bildet ein krystallinisches, bei 240° schmelzendes Platindoppelsalz.

a-Oxy-p-chlorchinolinjodmethylat $\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\!>C_9H_5N.CH_3J$ (Claus, Howitz J. pr. (2) 45, 250). Messinggelbe kurze Nadeln. Schmilzt bei 199—201° unter Zersetzung. Das mit AgCl entstehende Chlorid $C_9H_6OClN.CH_3Cl$ schmilzt bei 235—240°. Wird die concentrirte wässerige Lösung des Jodmethylats mit Kali behandelt, so färbt sich die gelbe Flüssigkeit röthlich und giebt an Aether ein gelbes dickes Oel (nach Claus, Howitz (J. pr. (2) 45, 250) $C_9H_6OClN{=}CH_2$) ab, welches allmählich dunkler und zäher wird und mit Salzsäure in das bei 235—240° schmelzende Chlormethylat übergeht. Die Verbindung oxydirt sich allmählich zu a-Oxy-p-chlor-α-methyl-β-chinolon.

a-Oxy-p-chlor-chinolinmethyliumhydroxyd $\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\!>C_9H_5N.(CH_3)OH$. Behandelt man die Lösung des Jodmethylats mit Ag_2O, so entsteht eine rothe, stark alkalische Lösung, welche an Aether nichts abgiebt und beim Eindunsten rothe, harte, glasglänzende Nadeln ($C_9H_6OClN(CH_3).OH$) abscheidet, welche in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind (Cl., H. J. pr. (2) 45, 254). Wasserhaltig. Schwärzt sich gegen 170°, schmilzt bei 230° unter Zersetzung.

Dimethoxychinolinjodmethylat $(CH_3O)_2C_9H_5N.CH_3J$. Dem sogen. α-Dioxychinolin entsprechend (La Coste, Valeur Ber. 20, 1824). Dicke braune Tafeln. Schmp. 210—212°.

Verbindung $(CH_3O)_2C_9H_5N.CH_3J + C_9H_5N(OH)_2$ (?). Rothe Nadeln. Schmp. 207°. — Verbindung $4((CH_3O)_2C_9H_5N + CH_3J) + C_9H_5N(OH)_2$ (?). Breite gelbe Nadeln. Schmp. 170°.

p-Methoxy-δ-oxychinaldinjodmethylat $\begin{matrix}CH_3O\\OH\end{matrix}\!>C_{10}H_7N.CH_3J$. Beim Erhitzen des Natriumsalzes von p-Methoxy-δ-oxychinaldin mit Jodmethyl und Benzol auf 140—160° (Conrad, Limpach Ber. 21, 1652). Krystallinisch. — Das Chlorid $C_{11}H_{11}NO_2.CH_3Cl$ bildet lange bei 251° schmelzende Nadeln und liefert ein mit $4H_2O$ in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Cinchoninsäurejodmethylat $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(COOH){=}CH\\N(CH_3J){=}CH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Jodmethyl auf 120° oder aus dem Betaïn mit HJ (Claus Ann. 270, 245). Grosse rothe oder feine orangegelbe Nadeln. Schmp. 224°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Chlormethylat $COOH.C_9H_6N.CH_3Cl$. Aus dem Jodmethylat durch AgCl und aus dem Betaïn durch HCl (Claus Ann. 270, 347). Grosse Prismen. Schmp. 243.

Cinchoninsäuremethylbetaïn $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO{-}O\\C{=}CH\\N{=}CH\\CH_3\end{matrix}$. Beim Behandeln der wässerigen

Lösung von Cinchoninsäure-jod- oder chlormethylat mit Ag_2O (Claus Ann. 270, 347). Farblose, glänzende Nadeln. Erweicht bei 180°, schmilzt bei 236° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer in kaltem, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Die intensiv bitter schmeckenden Lösungen reagiren neutral.

Methylencinchoninsäure $C_6H_4\begin{cases}C(COOH)=CH\\ N=\!=\!=CH\\ \quad\quad CH_2\end{cases}$. Bei der Einwirkung von Alkalilauge auf die Halogenmethylate und das Methylbetaïn der Cinchoninsäure (Claus Ann. 270, 348). Gelbe, sehr leicht oxydirbare Nadeln. Schmp. 210°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Wasser in α-Methyl-β-chinolon-δ-carbonsäure über.

Cinchoninsäurejodäthylat $COOH.C_9H_6N.C_2H_5J$. Beim Erhitzen der Componenten im Rohr auf 130—140° (Claus Ann. 270, 352). Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol) oder orangerothe kurze Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung

Bromäthylat $COOH.C_9H_6N.C_2H_5Br$. Beim Erhitzen der Componenten auf 140° (Cl. Ann. 270, 345). Farblose Nadeln (aus Alkohol-Aether) oder wasserhaltige, leicht verwitternde Prismen (aus Wasser). Schmp. 237°.

Cinchoninsäureäthylbetaïn $O.CO.C_9H_6N.C_2H_5 + 2H_2O$. Beim Behandeln der wässerigen Lösung der Halogenäthylate der Cinchoninsäure mit Ag_2O (Cl. Ann. 270, 353). Farblose, glasglänzende Krystalle (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 90—92°, erstarrt bei weiterem Erhitzen und schmilzt dann (wasserfrei) bei 199° unter Zersetzung. Löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwerer in kaltem, unlöslich in Aether. Die H_2O-Lösung schmeckt bitter.

Aethylidencinchoninsäure $COOH.C_9H_6N{=}CH.CH_3$. Bei der Einwirkung von Alkalilauge auf die Halogenäthylate oder das Aethylbetaïn der Cinchoninsäure (Cl. Ann. 270, 354). Broncegelbe, glänzende, meist zu Krusten verwachsene Prismen (aus Aether). Löslich in Aether. Weniger leicht oxydirbar als die Methylenverbindung.

Cinchoninsäurebrompropylat $COOH.C_9H_6N.C_3H_7Br$. Beim Erhitzen der Componenten auf 160—180° (Claus Ann. 270, 357). Farblose, seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 218°.

Cinchoninsäurebrombenzylat $COOH.C_9H_6N.C_7H_7Br$. Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Benzylbromid auf 150—160° (Claus, Muchall Ber. 18, 363). Seideglänzende Nadeln. Schmp. 130°.

Cinchoninsäurebenzylbetaïn $O.CO.C_9H_6N.CH_2.C_6H_5 + 3H_2O$. Beim Kochen von Cinchoninsäurebrombenzylat mit Wasser (Claus, Muchall Ber. 18, 364). Monosymmetrische (Ann. 270, 336) Blättchen (aus Wasser) oder (aus Eisessig) gelbe, eisessighaltige Krystalle. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 83—84°, die zweite Form bei 71°. Bei 110° wird die geschmolzene Masse wieder fest und schmilzt dann bei 190° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Schmeckt bitter.

Benzylidencinchoninsäure $COOH.C_9H_6N{=}CHC_6H_5$. Bei der Einwirkung von Alkalien auf das Brombenzylat oder das Benzylbetaïn der Cinchoninsäure (Claus, Muchall Ber. 18, 365; Claus Ann. 270, 339). Gelbe, glänzende Nadeln oder prismatische Säulen. Schmp. 218°.

o-Chinolincarbonsäurejodmethylat (o)-$COOH.C_9H_6N.CH_3J$. Beim Erhitzen der Componenten auf 100° (La Coste Ber. 15, 196). Feine, goldgelbe Nadeln; Silberoxyd scheidet eine Ammoniumbase ($C_{10}H_7NO_3.CH_3OH$ (?)) ab, welche beim Verdunsten der Lösung in Holzgeist und o-Chinolincarbonsäure zerfällt.

β-Methyl-chinolin-γ-carbonsäureäthylester-jodmethylat $\begin{matrix}C_2H_5O.CO\\ CH_3\end{matrix}\!>\!C_9H_5N.CH_3J$. Beim Erhitzen der Componenten auf 150° (Hantzsch Ber. 19, 37). Gelbrothe Nadeln. Schwärzt sich bei 200°, schmilzt bei 205° unter Zersetzung. Das Chlorid bildet ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes, bei 216—218° schmelzendes Platindoppelsalz.

Verbindung $C_{28}C_{32}N_2O_8$. Beim Behandeln des vorstehenden Jodmethylats mit KHO oder Ag_2O (Hantzsch Ber. 19, 38). Amorphes Pulver Bräunt sich gegen 180°; ist gegen 240° vollständig zersetzt. Löst sich in Säuren zu Alkylaten des Methylchinolincarbonsäureesters.

p-Benzoylchinaldinjodmethylat $\begin{matrix}(p)C_6H_5CO\\(\beta)CH_3\end{matrix}\!\!>C_9H_5N.CH_3J$ (Hinz Ann. 242, 323). Kleine dunkelgrüne Nadeln. Schmp 220°.

α-Methyl-β-chinolon $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N(CH_3)-CO\end{matrix}$. Beim Eintragen von Chinolinjodmethylat in eine alkalische Ferricyankaliumlösung (Decker J. pr. (2) 47, 31); beim allmählichen Zusatz von Natronlauge zu einer kochenden methylalkoholisch-wässerigen Lösung von Carbostyril und Methyljodid (Friedländer, Müller, Ber. 20, 2009); bei der Destillation des aus Chinolinjodmethylat durch KHO abgeschiedenen Oels (als Dimethyldichinolylin $C_{20}H_{16}N_2$ bezeichnet — Bernthsen, Hess Ber. 18, 37); bei der Destillation von Chinolinmethylchlorid mit $ZnCl_2$ (Ostermayer Ber. 18, 594). Harte weisse Krystallmasse oder feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmp. 72° (D.), 71,5° (F. M.), 72—75° (O.) Destillirt unter geringer Zersetzung bei 324° (bei 728 mm). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Wasser und Ligroïn. Zerfliesst unter Wasser. Das HCl-Salz schmilzt bei 112°, das Platindoppelsalz bei 190°. Das Jodadditionsproduct $C_{10}H_9NO.J_2$ bildet grüne bronceglänzende Nadeln.

α-Aethyl-β-chinolon. Beim Eintragen von Chinolinjodäthylat in eine alkoholische Ferricyankaliumlösung (Decker J. pr. (2) 47, 36); und neben Aethylcarbostyril aus Carbostyril, Natriumäthylat und Jodäthyl (Friedländer, Weinberg Ber. 18, 1529). Glänzende Nädelchen (aus Ligroïn). Krystallisirt nur schwierig. Schmp. 53—55°. Sdp. 316—318° (728 mm). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

α-δ-Dimethyl-β-chinolon $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\N(CH_3)-CO\end{matrix}$. Bildet sich neben Oxylepidinmethyläther beim Erhitzen von Oxylepidin mit Natriummethylat und Methyljodid auf 100°; entsteht auch beim Erhitzen des isomeren Oxylepidinmethyläthers auf 280—290°, und beim 8stündigem Erhitzen von Acetessigsäureester mit Methylanilin und Erhitzen des Products mit conc. H_2SO_4 (Knorr Ann. 236, 105). Feine Nadeln. Schmp. 130—132°. Sdp. 290° (250 mm). Sublimirt. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Das Platinchloriddoppelsalz zersetzt sich bei 214—215.

Lepidonviolett $C_{33}H_{29}N_3O_2Cl_2$. Beim Erhitzen von α-δ-Dimethylchinolon mit PCl_5 auf 150° (Reissert Ber. 25, 122). Violetter Farbstoff. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und überschüssigen Mineralsäuren, schwer in Aether und Ligroïn, unlöslich in Natronlauge. Geht beim Kochen mit NaOH in die freie

Lepidonvioletttbase $C_{33}H_{27}N_3O_2$ (Ber. 25, 123) über. Schwarzbraunes amorphes Pulver. Farbstoff. Unlöslich in Wasser.

Brom-α-δ-dimethyl-β-chinolon $C_{11}H_{10}NOBr$. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Dimethylchinolon mit Bromwasser (Knorr Ann. 236, 110). Feine Nadeln. Schmp. 172°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren.

δ-Chlor-α-methyl-β-chinolon $C_6H_4<\begin{matrix}CCl=CH\\N(CH_3)-CO\end{matrix}$. Aus δ-Chlorcarbostyril, Methyljodid, Holzgeist und NaOH (Friedländer, Müller Ber. 20, 2013). Haarförmige Nadeln. Schmp. 117,5°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig und Aceton.

δ-Brom-α-methyl-β-chinolon $C_6H_4<\begin{matrix}CBr=CH\\N(CH_3)-CO\end{matrix}$. Aus δ-Bromchinolinjodmethylat und alkalischem Ferricyankalium (Decker J. pr. (2) 45, 164) und aus δ-Brom-carbostyrilnatrium durch Jodmethyl bei 140° (S. 165). Weisse Krystalle. Schmp. 149°. Sublimirt.

δ-Brom-α-äthyl-β-chinolon $C_6H_4<\begin{matrix}CBr=CH\\N(C_2H_5)-CO\end{matrix}$. Aus δ-Bromchinolinjodäthylat und alkalischem Ferricyankalium (Decker J. pr. (2) 45, 166). Grosse Tafeln. Schmp. 116.

m-Brom-α-methyl-β-chinolon $BrC_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\N(CH_3)-CO\end{matrix}$. Aus m-Bromchinolinjodmethylat (D. J. pr. (2) 45, 171). Glänzende Nadeln. Schmp. 173°. Löslich in Alkohol.

p-Brom-α-methyl-β-chinolon $BrC_9H_5ON.CH_3$. Aus p-Bromchinolinjodmethylat (D. J. pr. (2) 45, 172). Gebogene Krystalle. Schmp. 145°. Löslich in Alkohol.

a-Brom-α-methyl-β-chinolon $BrC_9H_5ON.CH_3$. Aus a-Bromchinolinjodmethylat (D. J. pr. (2) 45, 172). Nadeln oder Würfel. Schmp. 146—147°. Löslich in Alkohol.

a-Nitro-α-methyl-β-chinolon $NO_2.C_9H_5ON.CH_3$. Aus a-Nitrochinolinjodmethylat (S. 175). Gelbe Nadeln. Schmp. 167°. Löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Benzol und Ather.

a-Nitro-α-äthyl-β-chinolon $NO_2.C_9H_5ON.C_2H_5$. Aus a-Nitrochinolinjodäthylat (D. S. 176). Gelbe Flocken. Schmp. 135°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

a-Nitro-p-methyl-α-methyl-β-chinolon $\begin{matrix}NO_2\\CH_3\end{matrix}>C_9H_4ON.CH_3$. Aus a-Nitro-p-toluchinolinjodmethylat (ibid.). Gelbe Flocken. Schmp. 192°.

a-Nitro-δ-brom-α-methyl-β-chinolon $\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}>C_9H_4ON.CH_3$. Aus a-Nitro-δ-bromchinolinjodmethylat (D. S. 181). Gelbe Nadeln. Schmp. 232°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in alkoholischem Eisessig.

a-Nitro-p-brom-α-methyl-β-chinolon $\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}>C_9H_4ON.CH_3$. Aus a-Nitro-p-bromchinolinmethyljodid (S. 192). Verfilzte oder derbe Nadeln. Schmp 203°.

Nitro-a-brom-α-methyl-β-chinolon $\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}>C_9H_4ON.CH_3$. Aus Nitro-a-bromchinolin- (Schmp. 126°) jodmethylat (ibid.). Zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmp 220°.

α-Methyl-β-chinolon-δ-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(COOH)=CH\\N(CH_3)-CO\end{matrix}$. Bei der (spontanen) Oxydation von Methylencinchoninsäure an der Luft (Claus Ann. 270, 351). Glänzende, rosettenförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol) Schmp. 249°. Sublimirt unzersetzt in Nadeln oder glasglänzenden Säulchen. Fast unlöslich in kaltem, reichlich löslich in heissem Wasser, heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und $CHCl_3$.

α-Aethyl-β-chinolon-δ-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(COOH)=CH\\N(C_2H_5)-CO\end{matrix}$. Beim Kochen der wässerig-alkoholischen Lösung der Aethylidencinchoninsäure (Claus Ann. 270, 356). Farblose silberglänzende Nadeln. Schmp. 206°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, wenig in $CHCl_3$.

α-Benzyl-β-chinolon-δ-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(COOH)=CH\\N(C_7H_7)-CO\end{matrix}$. Beim wiederholten Behandeln der Benzylidencinchoninsäure mit Aether (Claus Ann. 270, 341). Farblose glänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig.

Aethylester. Farblose glänzende Nadeln. Schmp. 120°.

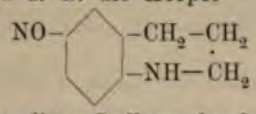
Hydrirte Chinoline.

Additionell hinzutretende Wasserstoffatome verwandeln die normalen Chinolinverbindungen in Hydrokörper. Von den einfachen Chinolinbasen und ihren Halogen-, Nitro-, Amido- und im Benzolkern substituirten Hydroxylderivaten, Carbon- und Sulfosäuren sind vorzugsweise Tetra-

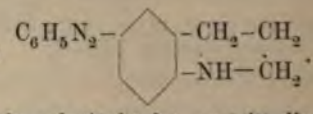
hydroproducte bekannt. Die Addition der vier Wasserstoffatome erfolgt in allen diesen Fällen ausschliesslich am Pyridinkern. Stammform für diese Gruppe von Verbindungen ist das Tetrahydrochinolin $C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{cases}$.

In diesem Tetrahydrochinolin und seinen Homologen und Substitutionsproducten ist durch den Eintritt der Wasserstoffatome der specifische Chinolincharakter aufgehoben. Die Verbindungen besitzen die Eigenschaften secundärer, gemischt aromatischer Basen (wie Aethylanilin $C_6H_5.NH.C_2H_5$). Wie in diesen kann die Imidgruppe derselben durch die Nitrosogruppe, durch Säurereste, Diazogruppen und Alkyle substituirt werden.

Die α-Nitrosoverbindungen, wie $C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\N(NO)-CH_2\end{cases}$ und die Diazoamidoderivate, wie $CH_3.C_6H_3\begin{cases}CH_2-CH_2\\N(N_2C_6H_5)-CH_2\end{cases}$ erfahren bei der Einwirkung von Mineralsäuren Umlagerungen in Derivate des Benzolkerns. Die substituirenden Gruppen vertauschen hierbei die α-Stellung mit der correspondirenden Parastellung des Benzolrings; aus den angeführten Verbindungen bilden sich z. B. die Körper



und



Wenn die p-Stellung durch Alkyle substituirt ist, so tritt die Azogruppe (für Nitrosokörper liegen analoge Untersuchungen nicht vor) in die o-Stellung des Benzolkerns. Die o-p-dialkylirten Tetrahydrochinoline erleiden derartige Umlagerungen nicht.

o-amidirte Tetrahydrochinoline zeigen das Verhalten monoalkylirter aromatischer o-Diamine, wie $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_3\\NH_2\end{cases}$ und können, wie diese, durch Säureanhydride in Imidazole z. B. $C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\N\quad\quad CH_2\\N=C.CH_3\end{cases}$ verwandelt werden.

Die α-Alkylderivate der Hydroverbindungen, wie $C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\N(CH_3)-CH_2\end{cases}$ besitzen den Charakter tertiärer Basen und bilden als solche mit Halogenalkylen Additionsproducte.

Dihydrochinolinbasen, in welchen die Imidgruppe nicht substituirt ist, sind nicht mit Sicherheit bekannt. Die Constitutionen der den Bruttoformeln dihydrirter Chinoline entsprechenden Verbindungen sind bisher nicht aufgeklärt; vermuthlich liegen in ihnen Polymerisationsproducte vor. (Eine ähnliche Zusammensetzung besitzt wahrscheinlich auch das zweite Tetrahydrochinolin.) Eine zweifellose Bildung von Dihydrochinolinen findet nur bei der Ueberführung der Indole in Chinolinbasen unter gleichzeitiger Alkylirung der Imidgruppe statt; von den entstehenden tri- und pentaalkylirten Verbindungen leiten sich die ersteren von der Stammform $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\NH-CH_2\end{cases}$ ab, die Constitution der letzteren ist bisher nicht aufgeklärt.

Chinolin selbst ist durch erschöpfende Hydrirung in Hexa- und Dekahydrochinolin verwandelt worden. Die Zusammensetzung des letzteren entspricht der Formel $\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2-CH-NH-CH_2\end{matrix}$.

Als Derivate dihydrirter Chinolinbasen können die tautomeren Ketoformen der hydroxylirten Chinoline und die bei der Besprechung der Oxychinoline und der Halogenalkylate erwähnten β- und δ-Chinolone betrachtet werden.

In gleicher Weise leiten sich die Ketoformen des Hydrocarbostyrils und seiner Derivate, z. B. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-CO\end{matrix}$ und $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2-CH(OH)\\ NH-CO\end{matrix}$ vom Tetrahydrochinolin ab. Als α-Amidoderivat dieses Hydrocarbostyrils erscheint das Anhydrid der Hydrazinhydrozimmtsäure, dessen Zusammensetzung der Formel $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ N(NH_2)-CO\end{matrix}$ entspricht.

1. Die bei weitem wichtigste Methode zur Darstellung hydrirter Chinoline beruht auf der directen Reduction der entsprechenden normalen Verbindungen. Die Reaction ist sowohl auf die freien Chinolinbasen, wie auf die verschiedensten Substitutionsproducte derselben angewendet worden und führt nur dann nicht zu den einfachen Hydrirungsproducten, wenn die Substituenten durch die Wirkung der reducirenden Agentien eliminirt oder verändert werden.

Zur Ausführung der Operation lässt man Natriumamalgam auf die wässerige oder alkoholische oder Natrium auf die siedende alkoholische Lösung der Chinoline einwirken oder man erhitzt die wässerig- oder alkoholisch-salzsauren Lösungen derselben mit Zink oder Zinn. In allen diesen Fällen geht die Hydrirung nicht über die Addition von 4 Wasserstoffatomen hinaus; höher hydrirte Producte sind nur beim weiteren Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 250—260° erhalten worden. Von den genannten Methoden zur mässigen Hydrirung von Chinolinverbindungen wird vorzugsweise die Reduction mit Zinn und Salzsäure angewendet. Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass in die warme oder kochende salzsaure Lösung der zu reducirenden Verbindung ein Ueberschuss von Zinn eingetragen und das Gemenge einige Stunden auf höherer Temperatur erhalten wird. Leicht flüchtige Reductionsproducte werden dem Reactionsgemisch durch Uebersättigen mit Alkali und Destillation im Wasserdampfstrom entzogen, schwerer oder nicht unzersetzt flüchtige isolirt man in der Weise, dass die Reactionslösung zur Krystallisation eingedampft, und die abgeschiedenen Zinndoppelsalze durch H_2S zerlegt werden. Die entzinnte Lösung liefert beim Concentriren Krystalle der Hydrochloride, welche in bekannter Weise in die entsprechenden Basen verwandelt werden können. Die Reaction führt direct zu Tetrahydroderivaten der normalen Chinoline, verläuft ohne Bildung von Zwischen- und Nebenproducten und wird aus diesen Gründen und wegen der leichten und quantitativen Abscheidung des Reductionsmittels den übrigen Hydrirungsmethoden vorgezogen.

Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure oder Essigsäure, Zinkstaub und Ammoniak, von Natriumamalgam oder Natrium auf die alkoholischen

Lösungen der Chinoline wird stets neben dem erwarteten Reactionsproduct eine mehr oder minder bedeutende Menge von Polymerisationsproducten erhalten. Beispielsweise bildet Chinolin unter den angegebenen Verhältnissen in reichlicher Menge Didihydrochinolin $(C_9H_9N)_2$, einen Abkömmling des Dichinolyls.

Die directe Reduction der normalen Chinoline ist, wie oben erwähnt, zur Darstellung der entsprechenden Hydroverbindungen stets anwendbar, wenn die Substituenten der zu reducirenden Verbindung im Laufe der Reaction keine Veränderung erleiden. So gehen sämmtliche Chinolinbasen, die im Benzolkern hydroxylirten Oxychinoline, die Chinolincarbonsäuren etc. glatt in die analog zusammengesetzten Tetrahydroproducte über. (Ebenso werden die aus den Indolen gewonnenen tri- und pentaalkylirten Dihydrochinoline durch Zinn und HCl in Tetrahydroproducte verwandelt). Dagegen bilden natürlich nitrirte Verbindungen Amidoderivate, (α)-Tetrabromchinolin verliert durch Natriumamalgam zwei Bromatome und geht in Dibromtetrahydrochinolin über (Claus, Istel Ber. 15, 820), Carbostyril wird beim Eintragen von Natrium in seine siedende alkoholische Lösung in Tetrahydrochinolin, β-Oxylepidin in gleicher Weise in Tetrahydrolepidin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)-CH_2\\ NH\text{———}\dot{C}H_2\end{matrix}\right.$, α-Methyllepidon $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ N(CH_3)-\dot{C}O\end{matrix}\right.$ in α-δ-Dimethyltetrahydrochinolin verwandelt (Knorr, Klotz. Ber. 19, 3300, 3302). Die Aether des Carbostyrils scheinen sich Reductionsmitteln gegenüber den Chinolinbasen und den im Benzolkern substituirten Oxychinolinen ähnlich zu verhalten, doch sind die Resultate der bz. Untersuchungen nicht ganz zweifellos.

Beim Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit einer reichlichen Menge von rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,9) und rothem amorphen Phosphor auf 250—260° ist nach achtstündigem Erhitzen das Ausgangsmaterial fast vollständig in Dekahydrochinolin übergegangen. Bei etwas niederer Temperatur (200°) und einer geringeren Menge des Reductionsmittels entsteht neben diesem Endproduct der Hydrirung ein Hexahydrochinolin. Octohydrochinolin konnte unter keinen Umständen erhalten werden (Bamberger, Lengfeld Ber. 23, 1141, 1143). Die Trennung der beiden Producte geschieht durch stark verdünnte Essigsäure, welche die dekahydrirte Base auflöst, das niedere Reductionsproduct dagegen unverändert lässt.[1])

2. Erhitzt man Indol, Methylketol, Skatol oder β-γ-Dimethylindol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\ NH\end{matrix}\right\rangle C(CH_3)$ mit Jodmethyl und Holzgeist im Rohr, so werden sie sämmtlich in dasselbe Reactionsproduct, Trimethyldihydrochinolin $C_6H_4 . C_3H_2N(CH_3)_3$ verwandelt. Die Reaction entspricht den Gleichungen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ NH\end{matrix}\right\rangle CH + 4CH_3J = C_6H_4 . C_3H_2N(CH_3)_3HJ + 3HJ$$
$$C_6H_4 . C_2H_2(CH_3)N + 3CH_3J = C_6H_4 . C_3H_2N(CH_3)_3HJ + 2HJ$$
$$C_6H_4 . C_2H(CH_3)_2N + 2CH_3J = C_6H_4 . C_3H_2N(CH_3)_3HJ + HJ.$$

---

[1]) Ein dem Tetrahydrochinolin isomeres Product, das sog. β-Tetrahydrochinolin ist bei der Destillation von Cinchonin mit KHO erhalten worden.

Zur Ausführung der Operation erhitzt man Indol oder Skatol mit Jodmethyl und Holzgeist 12—15 Stunden lang im Rohr auf 130°; die reactionsfähigeren Verbindungen Methylketol und Dimethylindol werden in der gleichen Zeit, aber schon bei 100° umgewandelt (E. Fischer, Steche Ann. 242, 353—364; Ciamician, Zatti Ber. 22, 1980; Zatti, Ferratini Ber. 23, 2302; E. Fischer, Meyer Ber. 23, 2628; Wolff Ber. 21, 125).

In ähnlicher Weise reagirt Methylketol mit Aethyljodid (E. Fischer, Steche Ann. 242, 359).

Diisopropylindol geht beim 15stündigen Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 120° in δ-Methyldiisopropyldihydrochinolin über (Dennstedt Ber. 21, 3437).

Wird Trimethyldihydrochinolin mit Jodmethyl drei Stunden lang auf 100° erhitzt, so bildet sich neben dem Jodhydrat des Ausgangsmaterials in annähernd gleicher Menge jodwasserstoffsaures Pentamethyldihydrochinolin $C_{14}H_{19}N \cdot HJ$ (Zatti, Ferratini Ber. 23, 2306).

Die Reactionen entsprechen vollkommen dem Verhalten des Pyrrols gegen Jodmethyl.

3. Hydrocarbostyril und eine Reihe von Derivaten desselben sind bei der Reduction von o-nitrirter Hydrozimmtsäure und ihrer Substitutionsproducte erhalten worden. Die intermediär entstehenden o-Amidoderivate sind für sich nicht beständig; sie gehen unter spontaner Wasserabspaltung direct in die Chinolinabkömmlinge über. Als Reductionsmittel dient Zinn- und Salzsäure.

Hydrocarbostyril entsteht in dieser Weise aus o-Nitrohydrozimmtsäure entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ NH_2\end{cases} + 3H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2 \\ NH-CO\end{cases} + 3H_2O.$$

Ebenso geht p-Brom-o-nitrohydrozimmtsäure in m-Bromhydrocarbostyril, Dinitrohydrozimmtsäure unter gleichzeitiger Reduction beider Nitrogruppen in m-Amidohydrocarbostyril, m-Nitro-p-hydrozimmtcarbonsäure in Hydrocarbostyril-o-carbonsäure, o-Nitrocumenylpropionsäure in Hydrocumostyril und o-Nitromekoninessigsäure in die entsprechende dimethoxylirte Hydrocarbostyril-a-carbonsäure über.

o-Nitrophenyl-β-milchsäure oder das Amid derselben wird beim Eintragen in eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Eisenvitriol in δ-Oxyhydrocarbostyril verwandelt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ NO_2\end{cases} + 3H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH(OH)-CH_2 \\ NH-\!\!-CO\end{cases} + 3H_2O$$

(Einhorn Ber. 17, 2011).

In ganz ähnlicher Weise verläuft die Bildung von Hydrocarbostyrilen bei der Reduction von o-nitrirten Zimmtsäuren mit Natriumamalgam. Das energische Reductionsmittel beschränkt seine Wirkung nicht auf die Nitrogruppen, sondern verwandelt gleichzeitig die ungesättige Seitenkette in den Rest der Propionsäure; als intermediäres Product entsteht daher wieder eine spontan condensirende o-amidirte Hydrozimmtsäure. So wird o-Nitro-α-phenyl-

zimmtsäure in γ-Phenylhydrocarbostyril umgewandelt (Oglialoro, Rosini Gazz. chim. XX, 396).

$$C_6H_4\begin{cases}CH:C(C_6H_5).CO_2H\\NO_2\end{cases} + 4H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH(C_6H_5)\\NH-CO\end{cases} + 3H_2O$$

und in ähnlicher Weise bildet sich aus o-Nitrocumenylacrylsäure und o-Nitropropylzimmtsäure Hydrocumostyril (Widman Ber. 19, 2771).

o-Hydrazinzimmtsäure $C_6H_4\begin{cases}CH:CHCOOH\\NH.NH_2\end{cases}$ verhält sich ganz ähnlich. Beim Behandeln ihres Natriumsalzes mit Natriumamalgam geht sie unter Sättigung der Seitenkette und spontaner Wasserabspaltung in α-Amidohydrocarbostyril $C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\N(NH_2)-CO\end{cases}$ über (E. Fischer, Kuzel Ann. 222, 282).

In nächster Beziehung zu diesen intramolecularen Condensationen steht die Bildung von Tetrahydrochinaldin beim Behandeln des Ketons $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ mit rauchender Salpetersäure (bei —15°) und der Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf das zunächst gebildete Nitroproduct (Jackson Ber. 14, 890):

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2-CO.CH_3\\NO_2\end{cases} + 4H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\NH-CH.CH_3\end{cases} + 3H_2O.$$

4. Wie früher erwähnt wurde, entstehen als Reactionsproducte der Döbner-Miller'schen Chinaldinsynthese statt der erwarteten Dihydroproducte die entsprechenden normalen Chinoline. Die Reaction verläuft unter Wasserstoffabspaltung und dieser freiwerdende Wasserstoff dient zuweilen dazu, einen Theil des Reactionsproducts zur Tetrahydroverbindung zu reduciren. In mehreren Fällen ist es gelungen, die so entstehenden Hydroproducte zu isoliren. So ist aus Anilin, Aldehyd und Salzsäure neben Chinaldin die Tetrahydroverbindung desselben $C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\NH-CH.CH_3\end{cases}$, ebenso aus Anilin, Propionaldehyd und HCl neben der normalen Verbindung Tetrahydro-β-äthyl-γ-methylchinolin erhalten worden (Döbner, Miller Ber. 17, 1698, 1716).

5. Erwärmt man γ-δ-Dioxycarbostyril mit Eisenchlorid und Salzsäure, so werden unter gleichzeitiger Aufspaltung des Pyridinrings die in γ- und δ-Stellung stehenden Hydroxylgruppen oxydirt. Als Reactionsproduct entsteht Chinisatinsäure $C_6H_4\begin{cases}CO.CO.CO_2H\\NH_2\end{cases}$, welche beim Erwärmen auf 120 bis 125° in das wenig beständige Chinisatin $C_6H_4\begin{cases}CO-CO\\N=C.OH\end{cases}$ übergeht (Baeyer, Homolka Ber. 16, 2219).

6. Als Endproduct der Chlorirung von p-Oxychinolin ist o-m-a-Tetrachlorketo-o-m-dihydrochinolin der Formel $\begin{matrix}CO-CCl_2-C-CH=CH\\CHCl-CHCl-C-N=CH\end{matrix}$ erhalten worden. Die Verbindung ist von den übrigen hydrirten Chinolinen durch die Fixirung der Wasserstoffatome an dem Benzolkern unterschieden (Zincke, Müller Ann. 264, 227).

Die tetrahydrirten Chinolinbasen sind sämmtlich ölige oder zähflüssige, meist unzersetzt siedende und mit Wasserdämpfen flüchtige Ver-

bindungen. Ihrem chemischen Charakter nach sind sie deutliche Basen, welche sich mit einem Molecül der Mineralsäuren zu krystallinischen Salzen, mit Platinchlorid und ähnlichen Metallverbindungen zu Doppelsalzen vereinigen. Der Eintritt negativer Substituenten drückt den basischen Charakter der Verbindungen herab. Die Salze des Dibromtetrahydrochinolins z. B. werden durch Wasser fast vollständig zersetzt.

Der Eintritt der Wasserstoffatome in den Pyridinkern lässt, wie oben bemerkt, den Chinolincharakter der Verbindungen fast völlig verschwinden; die Hydrochinoline stellen in ihrem Verhalten vollkommene Analoga der secundären, gemischt-aromatischen Amine dar. Wie in diesen ist daher auch in den Tetrahydrochinolinen die Imidgruppe zu den mannigfachsten Reactionen befähigt. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die sauren Lösungen der Verbindungen wird das Wasserstoffatom derselben durch die Nitrosogruppe ersetzt. Die entstehenden Nitrosoderivate, wie $C_6H_4\langle^{CH_2---CH_2}_{N(NO)-CH_2}$, ölige, nicht sehr beständige Körper, werden durch sehr vorsichtige Reduction in Hydrazinderivate, wie $C_6H_4\langle^{CH_2---CH_2}_{N(NH_2)-CH_2}$, umgewandelt, bei stärkerer Reduction dagegen unter Rückbildung der Hydrobasen zerlegt.

Das angeführte Tetrahydrochinolinhydrazin bildet niedrig schmelzende Krystalle, reducirt Goldlösung bereits in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen; durch salpetrige Säure wird es in Nitrosotetrahydrochinolin zurückverwandelt, beim Schütteln der ätherischen Lösung mit HgO geht es in Tetrahydrochinolintetrazon $C_{18}H_{20}N_4$ über.

Behandelt man die α-Nitrosoderivate der Basen mit alkoholischer Salzsäure, so entstehen, entsprechend der analogen Umwandlung secundärer Aniline p-Nitrosoverbindungen, wie $NO.C_6H_3\langle^{CH_2-CH_2}_{NH---CH_2}$, welche, soweit bekannt, krystallinische, lebhaft gefärbte Körper darstellen, durch Alkalien nicht zersetzt, durch Reductionsmittel in die entsprechenden Amido-, durch oxydirende Agentien in p-Nitroverbindungen verwandelt werden. Die freie Imidgruppe dieser Körper wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure von neuem durch die Nitrosogruppe substituirt.

Die bereits in den einleitenden Bemerkungen erwähnten Diazoamido- und Azoderivate entstehen in folgender Weise: Versetzt man eine Lösung einer tetrahydrirten Chinolinbase unter Ausschluss von Mineralsäuren mit Diazobenzolchlorid, so bildet sich als primäres Product eine Diazoamidoverbindung, z. B. $CH_3.C_6H_3\langle^{CH_2---CH_2}_{N(N_2C_6H_5)-CH_2}$. Diese primären Producte lagern sich, sofern die p-Stellung des Benzolkerns nicht durch Alkyle substituirt ist, bei der Einwirkung von Mineralsäuren schnell und quantitativ in den isomeren Azofarbstoff um. Beispielsweise bildet Benzoldiazoamidotetrahydro-o-toluchinolin das p-Benzolazo-o-toluchinolin $C_6H_5N_2\rangle C_6H_2\langle^{CH_2-CH_2}_{NH---CH_2}$ CH_3. Die in p-Stellung alkylirten Diazoamidoverbindungen, wie die des p-Tolu- oder o-p-Dimethyltetrahydrochinolins erleiden eine derartige

Umlagerung nicht, sondern werden in das ursprüngliche hydrirte Chinolin, Stickstoff und Phenol gespalten, z. B.:

$$CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} CH_2 \text{———} CH_2 \\ N(N_2C_6H_5) - \dot{C}H_2 \end{cases} + H_2O = CH_3 . C_9H_{10}N + N_2 + C_6H_5 . OH.$$

Bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf die sauren Lösungen der Tetrahydrochinoline entsteht aus denjenigen Verbindungen, deren p-Stellung nicht alkylirt ist, direct der entsprechende Azofarbstoff, wie $SO_3H . C_6H_4 . N_2 . C_6H_3 . C_3H_7N$ oder $\begin{matrix} SO_3H . C_6H_4N_2 \\ (o)CH_3 \end{matrix} > C_6H_2 . C_3H_7N$; Tetrahydro-p-toluchinolin bildet unter gleichen Verhältnissen neben einander die in o-Stellung substituirte Farbsäure $\begin{matrix} (p)CH_3 \\ (o)SO_3H . C_6H_4 . N_2 \end{matrix} > C_6H_2 . C_3H_7N$ und die isomere Diazoamidoverbindung $CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ N < \begin{matrix} \dot{C}H_2 \\ N_2C_6H_4SO_3H \end{matrix} \end{cases}$, von denen die letztere beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Stickstoffentwickelung in Tetrahydro-p-toluchinolin zurückverwandelt wird.

Unterwirft man die Azoverbindungen der Reduction, so gehen sie im Sinne der gewöhnlichen Spaltung der Azokörper in p- bezw. o-amidirte Tetrahydrochinoline und Anilin oder Sulfanilsäure über. Die entstehenden Amidoderivate der Hydrochinoline zeigen in ihrem chemischen Verhalten den Charakter monoalkylirter aromatischer Para- oder Orthodiamine (z. B. $NH_2 . C_6H_4 . NHC_2H_5$). Die Paraverbindungen, wie $\begin{matrix} (p)NH_2 \\ (o)CH_3 \end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ NH - \dot{C}H_2 \end{matrix}$ bilden bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf die schwefelwasserstoffhaltigen salzsauren Lösungen intensive Violett(Thionin)-Färbungen, beim Behandeln mit essigsaurem Anilin und Kaliumbichromat die grüne Färbung der Indaminkörper, welche beim Erwärmen in (Safranin-)Roth umschlägt und vereinigen sich mit HCl-m-Toluylendiamin unter der Einwirkung von Kaliumbichromat zu einem blauen, dem Toluylenblau analogen Farbstoff, der beim Kochen seiner Lösung die Farbe des Toluylenroths annimmt. Die o-Verbindungen, wie $\begin{matrix} (p)CH_3 \\ (o)NH_2 \end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ NH - \dot{C}H_2 \end{matrix}$, welche übrigens auch aus den entsprechenden o-amidirten normalen Verbindungen mit Sn und HCl erhalten werden können, bewähren durch die intensive Rothfärbung, welche ihre Lösungen bei Zusatz von Eisenchlorid oder eines ähnlichen Oxydationsmittels annehmen, durch die Bildung rosindonartiger Farbstoffe beim Behandeln mit β-Oxy-α-naphtochinon, endlich auch durch die Bildung von Imidazolkörpern (beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat) ihre völlige Analogie mit den monoalkylirten Orthodiaminen.

Die entsprechend der Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_2 \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ NH - \dot{C}H_2 \\ NH_2 \end{cases} + CH_3COOH = CH_3 . C_6H_2 \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ N \text{——} \dot{C}H_2 \\ N > C . CH_3 \end{cases} + 2H_2O$$

entstehenden, sogenannten peri-Chinimidazole sind krystallinische, in Wasser schwer lösliche Verbindungen, welche ihrem Imidazolcharakter gemäss starke, in Säuren leicht lösliche Basen darstellen. Der Methylrest des Imidazols

$\geqslant C . CH_3$ vereinigt sich mit Phtalsäureanhydrid (beim Schmelzen der Componenten) unter Wasseraustritt zu den entsprechenden Phtalonen wie $CH_3 . C_6H_2 \begin{matrix} \diagup C_3H_6 \\ -N < \\ \diagdown N = \end{matrix} C . CH < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$, gelben Farbstoffen, welche in goldfarbigen Nadeln krystallisiren. Diese Bildung findet auch bei den Derivaten des Chinaldins statt, ohne dass sich der (β)-Methylrest des letzteren an der Phtalonbildung betheiligt. (Die Reactionsunfähigkeit dieser Methylgruppe illustrirt in deutlicher Weise das Verschwinden des Chinolincharakters in den Hydroverbindungen.)

Mit aromatischen Aldehyden (und Benzotrichlorid) vereinigen sich die Tetrahydrochinoline zu Leukobasen von Farbstoffen, welche in Constitution und Verhalten Analoga der Malachitgrünverbindungen bilden. So sind aus Tetrahydrochinolin und Benzaldehyd, Tetrahydrochinaldin und Benzotrichlorid oder p-Nitrobenzaldehyd und aus Kairolin (α-Methyltetrahydrochinolin) und Benzotrichlorid Leukobasen erhalten worden, welche den analog constituirten Leukomalachitgrünen in jeder Beziehung ähneln und wie diese, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Chloranil, Braunstein etc. in grüne Farbstoffe verwandelt werden. Die aus p-Nitrobenzaldehyd und Tetrahydrochinaldin entstehende Base entspricht der Formel $NO_2 . C_6H_4 . CH < \begin{matrix} (p)C_6H_3 . C_3H_6(CH_3)N \\ (p)C_6H_3 . C_3H_6(CH_3)N \end{matrix}$ und geht bei der Reduction in ein Amidoproduct über, welches beim Erhitzen mit Paraldehyd und Salzsäure in ein Chinaldinderivat und durch weitere Reduction in Tritetrahydrochinaldylmethan $CH\left(C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ NH-CHCH_3 \end{matrix}\right)_3$ verwandelt wird. Bei der Oxydation liefert das erstere neben einem grünen geringe Mengen eines blauvioletten Farbstoffs, aus dem letzteren wird ausschliesslich eine blauviolett färbende, in kupferglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten.

Behandelt man die tetrahydrirten Chinolinbasen mit Alkyljodiden, so wird unter Austritt von Jodwasserstoffsäure das H-Atom der Imidgruppe durch Alkyl ersetzt. Die entstehenden α-Alkyltetrahydrochinolinbasen, wie $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ N(CH_3)-CH_2 \end{matrix}$, Kairolin, welche übrigens auch beim Erhitzen der hydrirten Chinoline mit Alkoholen und Salzsäure unter Druck oder der Halogenalkylate der normalen Verbindungen mit Zinn und HCl erhalten werden und in den niederen Gliedern flüssig und unzersetzt destillirbar sind, entsprechen sowohl in ihrer Bildungsweise wie in ihrem chemischen Verhalten den dialkylirten aromatischen Aminen, wie $C_6H_5 . N(CH_3)_2$. Die Salze der Verbindungen krystallisiren schlecht, die Doppelsalze sind wenig beständig. Salpetrige Säure liefert Nitrosoderivate des Benzolkerns, welche beim Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt werden und die Liebermann'sche Reaction nicht zeigen. Als tertiäre Basen vereinigen sich die Körper mit Jodalkylen zu Alkylaten, wie $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 - - - CH_2 \\ N(CH_3)_2J - CH_2 \end{matrix}$. Diese Reaction erfolgt beim α-Methyltetrahydrochinolin schon bei gewöhnlicher Temperatur, in den meisten übrigen Fällen beim Erhitzen der Componenten in der Lösung

des entsprechenden Alkohols auf 100°. Die Alkylate sind feste krystallinische Verbindungen, welche durch Alkalien nicht verändert werden. Silberoxyd verwandelt sie in die freien, häufig krystallinischen Ammoniumbasen, wie $C_6H_4\begin{cases}CH_2\text{———}CH_2\\N(CH_3)_2OH\text{–}CH_2\end{cases}$, welche sich in Wasser mit stark alkalischer Reaction auflösen, in Aether unlöslich sind und beim Behandeln mit Mineralsäuren in ihre Salze, die Alkylate z. B.: $C_6H_4\begin{cases}CH_2\text{———}CH_2\\N(CH_3)_2Cl\text{–}CH_2\end{cases}$, übergehen, die sich mit Platinchlorid etc. zu Doppelsalzen verbinden.

Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid substituiren die Imidgruppe der hydrirten Chinoline durch die Reste CH_3CO— und $C_6H_5.CO$—; Chlorkohlensäureester bildet Urethanderivate wie $C_9H_{10}N.COOCH_3$; Kaliumcyanat reagirt mit den salzsauren Salzen der Hydrobasen unter Bildung von Harnstoffderivaten wie $C_9H_{10}N.CONH_2$.

Chromsäuremischung verwandelt Tetrahydrochinolin unter Abspaltung der addirten Wasserstoffatome in Chinolin; die gleiche Wasserstoffabspaltung findet beim Erhitzen der Base mit concentrirter H_2SO_4 auf 220° statt; als Reactionsproduct wird hierbei neben dem primär gebildeten Chinolin eine Sulfosäure desselben erhalten. — Brom wirkt in geringer Menge substituirend; bei der Einwirkung von 1 oder 2 Molecülen auf die Eisessiglösung von Tetrahydrochinolin entsteht deshalb Mono- bezw. Dibromtetrahydrochinolin; überschüssiges Brom wirkt dagegen wie Vitriolöl gleichzeitig oxydirend und erzeugt Tribromchinolin.

Salpetersäure scheint ausschliesslich nitrirend zu wirken; wenigstens sind selbst beim Erwärmen mit einer concentrirten Säure auf 50—60° nur Nitro-(Dinitro-)producte der hydrirten Basen erhalten worden.

Die wenigen gegenwärtig bekannten dihydrirten Chinolinbasen bilden ölige Flüssigkeiten, von denen die niederen, wie Trimethyldihydrochinolin unzersetzt sieden. Das chemische Verhalten der Verbindungen ist dem der entsprechenden Tetrahydroproducte ganz ähnlich. Die Körper bilden feste krystallinische Salze; mit salpetriger Säure, da in den bekannten Verbindungen die Imidgruppe substituirt ist, Nitrosoderivate des Benzolkerns, mit Diazosalzen Azofarbstoffe und mit Benzaldehyd Leukobasen der Malachitgrünreihe. Die aus Trimethyldihydrochinolin und Jodmethyl bei 100° entstehende Pentamethylverbindung zeigt keine wesentlichen Unterschiede von den Trialkylderivaten. — Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure gehen alle Dihydroproducte in die entsprechenden tetrahydrirten Basen über.

Hexahydrochinolin bildet ein farbloses, unzersetzt siedendes Oel, welches mit einem Molecül der Mineralsäuren gut krystallisirende, leicht lösliche und unzersetzt sublimirende Salze bildet. Angesäuerte Lösungen werden von Phosphormolybdänsäure und Jodwismuth-Jodkalium gefällt. Mit salpetriger Säure entsteht ein öliges, die Liebermann'sche Reaction zeigendes Nitrosoderivat.

Im Dekahydrochinolin ist nicht nur der Pyridinkern, sondern auch der Benzolring des Chinolins vollständig hydrirt. In Folge dessen verliert, in analoger Weise, wie es die Bamberger'schen Untersuchungen für das Naphtalin dargethan haben, auch dieser Kern den spezifischen Benzolcharakter.

Dekahydrochinolin entspricht in seinen chemischen Eigenschaften nicht mehr einem substituirten Anilin, sondern ist ein völliges Analogon der secundären aliphatischen Amine wie Diäthylamin $C_2H_5 . NH . C_2H_5$.

Die schön krystallisirende, sehr leicht flüchtige und unzersetzt siedende Substanz besitzt alkaloïdähnlichen Geruch und verleiht ihren Lösungen stark alkalische Reaction. An der Luft zieht sie mit Begierde Kohlensäure an und bildet mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel. Von Alkalien wird sie aus ihren Lösungen ausgeschieden. Mit Säuren bildet sie unter energischer Reaction schön krystallisirende wasserlösliche Salze, mit Platinchlorid und Goldchlorid Doppelsalze; Jodquecksilber-Jodkalium und Phosphormolybdänsäure fällen aus den Lösungen krystallinische Niederschläge.

Mit Phenylcyanat vereinigt sich Dekahydrochinolin spontan zu dem Harnstoff $C_9H_{16}N . CO . NHC_6H_5$, mit Phenylsenföl zu der entsprechenden Thioverbindung $C_9H_{16}N . CS . NHC_6H_5$. Schwefelkohlenstoff fällt aus der ätherischen Lösung der Base ein der entsprechenden aus Diäthylamin erhaltenen Verbindung ganz analoges Salz der Formel $CS\begin{matrix}NC_9H_{16}\\SH . NHC_9H_{16}\end{matrix}$, welches durch Quecksilber, Silber etc. nicht in Senföl verwandelt wird. Mit salpetriger Säure reagirt Dekahydrochinolin quantitativ erst beim Erhitzen auf 130—135° unter Bildung eines öligen, schwach basischen Nitrosamins, dessen Lösungen in concentrirten Säuren durch Wasser zersetzt werden.

Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid substituiren die Imidgruppe.

Diazobenzolnitrat verbindet sich mit der Base zu dem den sogenannten gemischten Diazoamidoverbindungen ganz ähnlichen Körper $C_6H_5N:N . NC_9H_{16}$, welcher auf keine Weise in einen Azofarbstoff umgewandelt werden kann, und beim Erwärmen mit Mineralsäuren in Stickstoff, Phenol und Dekahydrochinolin zerfällt.

Ammoniakalische Silberlösung wird von der Base zu Metall, sodahaltige Permanganatlösung augenblicklich zu Braunstein reducirt.

In seiner physiologischen Wirkung steht das Dekahydrochinolin dem Piperidin sehr nahe. Es wirkt toxisch, führt neben centraler Lähmung zu einer Verringerung der Leitfähigkeit der motorischen Nerven und übt zerstörende Wirkungen auf die rothen Blutkörperchen aus.

Die im Benzolkern hydroxylirten Tetrahydrochinoline, z. B. $OH . C_6H_3 . C_3H_7N$ sind, abgesehen von den spezifischen Reactionen des Phenolhydroxyls, den hydrirten Chinolinen sehr ähnlich. Die Verbindungen haben deutlich basische Eigenschaften und bilden mit Mineralsäuren krystallinische, wasserlösliche und beständige Salze. Der Imidrest ist, wie in den nicht hydroxylirten Verbindungen, durch die Nitrosogruppe, Säurereste, Alkyle etc. substituirbar. Die Alkylirung erfolgt beim Erhitzen der Körper mit Alkyljodiden und dem entsprechenden Alkohol. Die Producte besitzen stark basischen Charakter und bilden beständige krystallinische Salze. Beim weiteren Erhitzen mit Alkyljodiden vereinigen sie sich mit denselben zu Jodalkylaten. Von diesen erleiden die Verbindungen mit nicht substituirtem Phenolhydroxylen wie $OH . C_6H_3\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\N(CH_3)_2J \text{–} CH_2\end{matrix}$ beim Destilliren

mit Kali eine eigenthümliche Umwandlung, indem unter Abspaltung von KJ das zweite mit dem Stickstoffatom verbundene Alkyl substituirend in die Hydroxylgruppe eintritt. Beispielsweise bildet sich aus dem angeführten Körper der Aether $CH_3O.C_6H_3\langle^{CH_2---CH_2}_{N(CH_3)-CH_2}$. Diese Aether, welche übrigens auch aus den Natriumsalzen der α-alkylirten Oxytetrahydrochinoline durch Alkyljodide gebildet werden, vereinigen sich wieder mit Halogenalkylen zu Alkylaten wie $CH_3O.C_6H_3\langle^{CH_2---CH_2}_{N(CH_3)_2J-CH_2}$, welche im Gegensatz zu den eben besprochenen Derivaten durch Kali nicht verändert werden, aber bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd ihr Halogenatom gegen die Hydroxylgruppe austauschen und in wasserlösliche (ätherunlösliche), stark alkalisch reagirende Basen, wie $CH_3O.C_6H_3\langle^{CH_2---CH_2}_{N(CH_3)_2.OH-CH_2}$ übergehen, welche dem typischen Charakter der Ammoniumbasen entsprechend aus der Luft Kohlensäure anziehen, mit Säuren wohl charakterisirte Salze und mit den Chloriden der Schwermetalle Doppelsalze bilden.

Die salzsauren Salze des α-Methyltetrahydro-o-oxychinolins und des Tetrahydro-p-methoxychinolins $CH_3O.C_6H_3\langle^{CH_2-CH_2}_{NH-CH_2}$ kommen unter dem Namen Kairin bzw. Thallin als Antipyretica in den Handel.

Die im Pyridinkern hydroxylirten Verbindungen wie Hydrocarbostyril $C_6H_4\langle^{CH_2-CH_2}_{NH-CO}$ und Hydrocumostyril $C_3H_7.C_6H_2\langle^{CH_2-CH_2}_{NH-CO}$ sind krystallinische, in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren unlösliche Verbindungen. Hydrocarbostyril löst sich in warmer concentrirter HCl, beim Verdünnen der Lösung wird die freie Verbindung abgeschieden. Der sehr beständige Körper wird von concentrirter HCl bei 150° noch nicht verändert. Beim Erwärmen mit viel concentrirter H_2SO_4 auf 100° entsteht eine Sulfosäure. Phosphorpentachlorid verwandelt die Verbindung bei 140° in das der normalen Reihe angehörende Dichlorchinolin. — p-Amidohydrocarbostyril verbindet sich mit einem Molecül der Säuren zu beständigen Salzen. Salpetrige Säure diazotirt die Amidogruppe.

α-Amidohydrocarbostyril $C_6H_4\langle^{CH_2---CH_2}_{N(NH_2)-CO}$ löst sich in verdünnten Mineralsäuren zu beständigen Salzen, wird durch HNO_2 in Hydrocarbostyril verwandelt, reducirt in der Hitze Silberlösung, lässt dagegen Fehling'sche Lösung unverändert. Bei der Einwirkung von Aethyljodid entsteht α-Aethylamidohydrocarbostyril $C_6H_4\langle^{CH_2---CH_2}_{N(NHC_2H_5)-CO}$.

δ-Oxydihydrocarbostyril $C_6H_4\langle^{CH(OH)-CH_2}_{N=\!=\!=C.OH}$ ist eine wenig beständige Verbindung, welche bereits beim Schmelzen und beim Kochen mit säure- oder alkoholhaltigem Wasser in Carbostyril und Wasser zerfällt. Sein p-Methoxyverbindung wirkt antipyretisch.

Die Tetrahydroderivate der Chinolincarbonsäuren sind feste krystallinische Verbindungen, welche mit ausgeprägt basischen weniger deutliche saure Eigenschaften vereinigen. Sie bilden daher mit den Mineralsäuren krystallinische beständige Salze; dagegen sind die mit Basen gebildeten Salze häufig nicht krystallisationsfähig und wenig beständig. α-Methyltetrahydrocinchoninsäure vermag Carbonate nicht zu zerlegen. — Der Imidrest der Verbindungen wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure durch die Nitrosogruppe, beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid durch den Acetylrest substituirt. — Beim Erhitzen mit Alkyljodiden und den entsprechenden Alkoholen auf 100—150° entstehen α-alkylirte Tetrahydrosäuren. Die ziemlich eingehend studirte Tetrahydrocinchoninsäure $C_6H_4\begin{cases}CH(CO_2H)-CH_2\\NH\text{———}CH_2\end{cases}$ bildet beim Erhitzen mit concentrirter H_2SO_4 auf 180° die der normalen Reihe angehörenden Verbindungen Cinchonindisulfosäure $(SO_3H)_2.C_9H_4N.CO_2H$ und Cinchonintrisulfosäure $(SO_3H)_3C_9H_3N.CO_2H$; beim Glühen ihres salzsauren Salzes mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht Lepidin.

Die durch Methyljodid und Holzgeist bei 100° entstehende α-Methyltetrahydrocinchoninsäure $C_6H_4\begin{cases}CH(CO_2H)-CH_2\\N(CH_3)\text{——}CH_2\end{cases}$ reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung; beim Destilliren bildet sie ein Anhydrid $C_9H_9N(CH_3).CO-O-CO.C_9H_9N(CH_3)$ (in Säuren unlöslich), welches beim Erhitzen mit Aetzkali auf 150° eine eigenthümliche Umlagerung erleidet, indem das am Stickstoff haftende Methyl seinen Platz wechselt und in directe Verbindung mit einem der ringbildenden C-Atome tritt. Als Reactionsproduct entsteht Homohydrocinchoninsäure, die durch Jodalkyle wieder in α-Alkylderivate übergeführt werden kann.

Die durch Sn und HCl aus den normalen Verbindungen entstehenden Hydroproducte der drei isomeren o-Oxychinolincarbonsäuren bilden schwer lösliche Krystalle, welche in hohen Temperaturen unter Zersetzung schmelzen. Sie bilden mit Säuren beständige Salze und reduciren ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Ihr Verhalten gegen salpetrige Säure und Alkyljodide entspricht dem der nicht hydroxylirten Säuren. — Die Carbonsäuren des Hydrocarbostyrils scheinen keine basischen Eigenschaften zu besitzen.

Dihydrochinolin C_9H_9N (?). Findet sich unter den Producten der Destillation von Cinchonin mit KHO (Oechsner J. 1882, 1079). Sdp. 220—226°.

Hydrochinolin $C_{18}H_{18}N_2 = (C_9H_9N)_2$. Beim Behandeln von Chinolin mit Zinkstaub und Essigsäure, Zinkstaub und NH_3, Natriumamalgam und Alkohol (Königs Ber. 12, 101, 252; 14, 99) oder Zink und HCl (Wyschnegradsky Ber. 12, 1481). Amorphes Pulver. Schmp. 161—162°. Nicht unzersetzt flüchtig. Löslich in starken Säuren.

Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N = C_6N_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{cases}$. Beim Behandeln von Chinolin mit Zn oder Sn und HCl (Wyschnegradsky Ber. 12, 1481; 13, 2400) oder Natriumamalgam (Königs Ber. 14, 100; 16, 728); beim Behandeln von Carbostyril mit Natrium und Alkohol (Knorr, Klotz Ber 19, 3302), von β-Chlorchinolin (Friedländer, Ostermaier Ber. 15, 335) und von Kynurensäure oder Kynurin (Kretschny,

M. 2, 83) mit Sn und HCl. Bei gewöhnlicher Temperatur schmelzende Nadeln. Sdp. 244°. Mit Wasserdampf flüchtig. In Wasser löslich.

α-Acetyltetrahydrochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 — CH_2\\ N(C_2H_3O)-\dot{C}H_2\end{matrix}$ (Wyschnegradsky Ber. 13, 2400). Flüssig. Sdp. 295°.

α-Benzoylderivat $C_9H_{10}N.COC_6H_5$ (Hoffmann, Königs Ber. 16, 734). Tafeln. Schmp. 75°. Destillirt unzersetzt.

α-Tetrahydrochinolinmethylurethan $C_9H_{10}N.COOCH_3$. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Tetrahydrochinolin (Schotten, Schlömann Ber. 24, 3687). Concentrische, zerfliessliche Krystalle. Schmilzt gegen 35°. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löslich in organischen Solventien.

α-Tetrahydrochinolinharnstoff $C_9H_{10}N.CONH_2$. Aus HCl-Tetrahydrochinolin und Kaliumcyanat (Hoffmann, Königs Ber 16, 733). Nadeln. Schmp. 146,5°. Wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

α-Nitrosotetrahydrochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 — CH_2\\ N(NO)-\dot{C}H_2\end{matrix}$. Aus HCl-Tetrahydrochinolin durch $NaNO_2$ (Hoffmann, Königs Ber. 16, 737; O. Fischer, Hepp Ber. 20, 1251; Ziegler Ber. 21, 862). Gelbliches Oel.

Bromtetrahydrochinolin $C_9H_{10}NBr$. Beim Behandeln einer Chloroformlösung von Tetrahydrochinolin mit Brom und Kochen des Products mit verdünnter HBr (Hoffmann, Königs Ber. 16, 737). Krystallinisch erstarrendes, niedrig schmelzendes Oel. Nicht destillirbar. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren.

Dibromtetrahydrochinolin (α) $C_9H_9NBr_2$. Beim Behandeln einer $CHCl_3$-Lösung von Tetrahydrochinolin mit 2 Mol. Brom und Kochen des Products mit HBr (Hoffmann, Königs Ber. 16, 737). In der Kälte erstarrendes Oel. Nicht destillirbar. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Dibromtetrahydrochinolin (β) $C_9H_9NBr_2$. Beim Behandeln von α-Tetrabromchinolin mit Natriumamalgam und Alkohol (Claus, Istel Ber. 15, 820). Tafeln. Schmp. 65—66°. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Tetrahydrochinolin-a-sulfosäure $C_9H_{10}N.SO_3H + H_2O$. Beim Behandeln von Chinolin-a-sulfosäure, o-a-Bromchinolinsulfosäure (Lellmann, Lange Ber. 20, 3087) oder o-Oxybromchinolinsulfosäure mit Sn und HCl (Claus, Heermann J. pr. (2) 42, 344). Trimetrische Krystalle oder monocline Tafeln.

p-Nitrosotetrahydrochinolin $NO.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-\dot{C}H_2\end{matrix}$. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung von α-Nitrosotetrahydrochinolin mit alkoholischer Salzsäure (Fischer, Hepp Ber. 20, 1251). Blaue Krystalle. Schmp. 134°. Löslich in Aether (mit grüner Farbe) und Benzol.

Phenylhydrazinderivat $C_9H_{10}N_2O.N_2H_3C_6H_5$ (Ziegler Ber. 21, 864). Gelbe Schuppen. Schmp. 120°.

Dinitrosotetrahydrochinolin $C_9H_9N(NO)_2$. Beim Behandeln der Eisessiglösung von p-Nitrosotetrahydrochinolin mit $NaNO_2$ (Ziegler, Ber. 21, 864). Moosgrüne Nadeln. Schmp. 98°.

Nitronitrosotetrahydrochinolin $C_9H_9N(NO)(NO_2)$. Beim Schütteln von α-Nitrosotetrahydrochinolin mit verdünnter HNO_3 (Hoffmann, Königs Ber. 16, 730). Gelbe Nadeln. Schmp. 137—138°. Löslich in Alkohol.

Dinitrotetrahydrochinolin $C_9H_9N(NO_2)_2$. Beim Behandeln von Dinitrotetrahydrochinolinharnstoff mit concentrirter H_2SO_4 (Thomas R. X, 148). Schmp. 161°. Das α-Nitrosoderivat schmilzt bei 127—128°.

Dinitrotetrahydrochinolin-α-methylurethan $C_9H_{10}N.COOCH_3$. Bei der Einwirkung von kalter rauchender HNO_3 auf α-Tetrahydrochinolinmethylurethan (Schotten, Schlömann Ber. 24, 3700). Gelbe glänzende Nadeln. Schmilzt bei 174° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol.

Dinitrotetrahydrochinolin-α-harnstoff $(NO_2)_2C_9H_8N.CO.NH_2$. Beim Behandeln von α-Tetrahydrochinolinharnstoff mit HNO_3 (Thomas R. X, 148). Schmp. 191°.

p-Amidotetrahydrochinolin $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Beim Behandeln von p-Nitrosotetrahydrochinolin oder von p-Amidochinolin mit Sn und HCl (Ziegler Ber. 21, 863). Krystalle. Schmp. 97°. Destillirt im Vacuum unzersetzt. Leicht löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{14}H_{24}N_2J_2=CH_3J.(CH_3)_2N.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CH_3)_2J-CH_2\end{matrix}$. Aus p-Amidotetrahydrochinolin mit überschüssigem Jodmethyl und Holzgeist (Ziegler Ber. 21, 865). Krystalle. Schmp. 171°. Löslich in Methylalkohol.

Diacetylderivat $C_2H_3O.NH.C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(C_2H_3O)-CH_2\end{matrix}$. Aus p-Amidotetrahydrochinolin und Eisessig (Ziegler Ber. 21, 865). Nadeln. Schmp. 172°.

p-Dimethylamido-tetrahydrochinolinmethylchlorid $(CH_3)_2N.C_9H_{10}N.CH_2Cl+7H_2O$. Beim Erhitzen des Reductionsproducts von p-Dimethylamidochinolin mit Methylalkohol und Salzsäure auf 180° (Ostermayer Ber. 18, 597). Feine Nadeln. Schmp. 220°. Löslich in Alkohol.

Tetrahydrochinolinhydrazin (α-Amido-tetrahydrochinolin) $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(NH_2)-CH_2\end{matrix}$. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung von α-Nitrosotetrahydrochinolin mit Zinkstaub und Essigsäure (Hoffmann, Königs Ber. 16, 730). Krystalle. Schmp. 55—56°. Siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 255°. Löslich in Ligroïn. Reducirt Goldlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Kochen.

Tetrahydrochinolintetrazon $C_{18}H_{20}N_4$. Beim Schütteln der ätherischen Lösung von Tetrahydrochinolinhydrazin mit gelbem Quecksilberoxyd (Hoffmann, Königs). Nadeln. Schmp. 160°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

p-Sulfophenylazo-tetrahydrochinolin $SO_3H.C_6H_4N_2.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Beim Behandeln der wässerigen Lösung von Tetrahydrochinolin mit Diazobenzolsulfosäure (Bamberger Ann. 257, 24). Stahlblaue, metallisch glänzende Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser.

β-Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$. Bildet sich bei der Destillation von Cinchonin mit Kali (Oechsner Ann. chim. (5) 27, 477). Flüssig. Sdp. 212—213°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

α-Methyltetrahydrochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CH_3)-CH_2\end{matrix}$ (Kairolin). Bei der Einwirkung von Methyljodid auf Tetrahydrochinolin (Hoffmann, Königs Ber. 16, 732) und bei der Reduction von Chinolinjodmethylat mit Sn und HCl (Feer, Königs Ber. 18, 2388). Flüssig. Sdp. 242—244° (bei 720 mm). Mit Holzgeist und HCl reagirt Tetrahydrochinolin bei 160° unter Bildung von $C_9H_{11}N.CH_3Cl$ (Ostermayer Ber. 18, 595). Tetraëder. Schmp. 244°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Aus Tetrahydrochinolin und Methyljodid entsteht neben Kairolin das Jodid $C_9H_{10}N(CH_3)_2J$ (H., K. Ber. 16, 733), aus dem durch Ag_2O die freie Base $C_9H_{10}N(CH_3)_2OH$ abgeschieden wird; letztere zerfällt bei der Destillation in Kairolin und Holzgeist.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{12}N.NO$. Beim Behandeln der Lösung von Kairolin in verdünnter H_2SO_4 mit $NaNO_2$ (Feer, Königs Ber. 18, 2388). Grüne Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Giebt die Liebermann'sche Reaction nicht.

Nitrokairolin $C_{10}H_{12}N.(NO_2)$. Beim Eintragen der concentrirt schwefelsauren Lösung von KNO_3 in die Lösung von Kairolin in Vitriolöl (F., K. Ber. 18, 2390). Rothe Nadeln. Schmp. 93—94°. Löslich in organischen Solventien.

Dinitrokairolin $C_{10}H_{11}N(NO_2)_2$. Beim Behandeln der Eisessiglösung von Kairolin mit rauchender HNO_3 (F., K. Ber. 18, 2930). Gelbe Blättchen. Schmp. 148°. Löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

Amidokairolin $C_{10}H_{12}N(NH_2)$. Aus Nitrokairolin mit $SnCl_2$ und HCl (F., K. Ber. 18, 2391). Amorph.

Verbindung $C_{10}H_{13}N_3O+5H_2O$. Beim Behandeln von Amidokairolin mit $NaNO_2$

und verdünnter H_2SO_4 (F., K. Ber. 18, 2391). Rothe Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Die wasserfreie braunviolette Verbindung schmilzt bei 144° unter Zersetzung. Löslich in Wasser und verdünnten Säuren.

o-Nitrobenzyltetrahydrochinolin $C_9H_{10}N.CH_2.(^1)C_6H_4(^2)NO_2$. Beim Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit o-Nitrobenzylchlorid (Lellmann, Pekrun Ann. 259, 51). Flache, braunrothe, metallglänzende Tafeln. Schmp. 111°.

m-Nitrobenzyltetrahydrochinolin $C_9H_{10}N.CH_2.(^1)C_6H_4.(^3)NO_2$. Aus Tetrahydrochinolin und m-Nitrobenzylchlorid (Lellmann, Pekrun Ann. 259, 51). Kurze, rothe, glänzende Prismen. Schmp. 99°. Ziemlich schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol, $CHCl_3$ und verdünnten Säuren.

m-Amidobenzyltetrahydrochinolin $C_9H_{10}N.CH_2.C_6H_4.NH_2$. Aus der Nitroverbindung durch Sn und HCl (L., P. Ann. 259, 52). Lange, flache, bräunliche Nadeln. Schmp. 82°. Löslich in Alkohol.

p-Nitrobenzyltetrahydrochinolin $C_9H_{10}N.CH_2.(^1)C_6H_4(^4)NO_2$. Aus Tetrahydrochinolin und p-Nitrobenzylchlorid (L., P. Ann. 259, 50). Lange, hellrothe, glänzende Säulen. Schmp. 102°. Löslich in heissem Alkohol, Aether und concentrirten Mineralsäuren.

Aethylhydrochinolin $(C_9H_8N(C_2H_5))_2$. Entsteht neben Aethyltetrahydrochinolin beim Behandeln von Chinolinäthylbromid mit Zink und HCl (Claus, Stegelitz Ber. 17, 1331). Dickflüssiges Oel. Bildet amorphe Salze.

α-Aethyltetrahydrochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ N(C_2H_5)\text{–}CH_2\end{matrix}$. Das HJ-Salz entsteht aus Tetrahydrochinolin und C_2H_5J (Wyschnegradsky Ber. 13, 2400), das HBr-Salz neben der vorstehenden Verbindung aus Chinolinäthylbromid durch Zn und HCl oder durch Natriumamalgam (Cl., St. Ber. 17, 1329). Flüssig. Sdp. 254—258°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Jodmethylat $C_9H_{10}N(C_2H_5).CH_3J$. Aus α-Aethyltetrahydrochinolin und CH_3J (Claus, Stegelitz Ber. 17, 1331). Krystalle. Schmp. 179°. Mit Ag_2O entsteht die freie, in Wasser leicht, in Aether nicht lösliche krystallinische Base $C_9H_{10}N(C_2H_5).CH_3.OH$, deren Platinchloriddoppelsalz hellgelbe verfilzte Nadeln bildet. In gleicher Weise verbindet sich α-Aethyltetrahydrochinolin mit Aethyljodid zu der Verbindung $C_9H_{10}N(C_2H_5)_2J$, aus der durch Ag_2O die stark kaustische Base $C_9H_{10}N(C_2H_5)_2OH$ erhalten wird (Wyschnegradsky Ber. 13, 2400).

Hexahydrochinolin $C_9H_{13}N$. Entsteht neben Dekahydrochinolin beim Erhitzen von HCl-Tetrahydrochinolin mit HJ und Phosphor auf 230° (Bamberger, Lengfeld, Ber. 23, 1143, 1155). Zähflüssiges Oel. Sdp. 226° (bei 720 mm). Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Das Chlorhydrat bildet bei 170° schmelzende Nadeln.

Dekahydrochinolin $\begin{matrix}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH\text{–}CH_2\text{–}CH_2\\ CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH\text{–}NH\text{–}CH_2\end{matrix}$. Beim Erhitzen von salzsaurem Tetrahydrochinolin mit HJ und Phosphor (Bamberger, Lengfeld Ber. 23, 1143, 1145). Glänzende Nadeln oder dünne Prismen. Schmp. 48,2—48,5°. Sdp. 204° (bei 714 mm). Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Wasser- und Aetherdampf flüchtig. Leicht löslich in heissem Wasser und organischen Lösungsmitteln, schwerer in Alkalien.

Acetyldekahydrochinolin $C_9H_{10}<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ N(C_2H_3O)\text{–}CH_2\end{matrix}$. Aus Dekahydrochinolin und Essigsäureanhydrid (Bamberger, Lengfeld Ber. 23, 1149). Zähflüssiges Oel. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

α-Benzoyldekahydrochinolin $C_9H_{16}N(C_7H_5O)$. Aus der Base und Benzoylchlorid bei 140° (B., L. Ber. 23, 1150). Weisse Nadeln. Schmp. 44°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

α-Nitroso-dekahydrochinolin $C_9H_{16}N(NO)$. Beim Erhitzen der sauren Lösungen der Base mit $NaNO_2$ auf 130—135° im Rohr (B., L. Ber. 23, 1150). Fast farbloses Oel. Mit Wasserdampf flüchtig. Riecht süsslich, betäubend. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

Dekahydrochinolylphenylharnstoff $C_9H_{16}N.CO.NHC_6H_5$. Aus Dekahydrochinolin und Phenylcyanat (B., L. Ber. 23, 1149). Silberweisse Nadeln. Schmp. 148°.

Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, schwer in Aether.

Dekahydrochinolylthioharnstoff $C_9H_{10}N.CS.NHC_6H_5$. Beim Vermischen der ätherischen Lösung von Dekahydrochinolin mit Phenylsenföl (B., L. Ber. 23, 1149). Weisse Rosetten oder rhombische Tafeln. Schmp. 134,5°. Löslich in $CHCl_3$, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Dekahydrochinolyl-dithiocarbaminsaures Dekahydrochinolin $CS<^{NC_9H_{16}}_{SH.NHC_9H_{16}}$. Beim Vermischen ätherischer Lösungen von Dekahydrochinolin und CS_2 (B., L. Ber. 23, 1151). Weisse Nadeln. Schmp. 120°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, wenig in Aether.

Verbindung $C_9H_{16}N.CS.S_2.SC.NC_9H_{16}$. Beim Kochen der alkoholischen Lösung der vorstehenden Verbindung mit Jod (B., L. Ber. 23, 1152). Fast farblose Nadeln. Erweicht bei 56°, schmilzt bei 80—81°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc.

Diazoamidodekahydrochinolin $C_6H_5N_2.NC_9H_{16}$. Beim Behandeln von Dekahydrochinolin mit Diazobenzolnitrat und Natriumacetat (B., L. Ber. 23, 1153). Glänzende Krystalle. Schmp. 78,6°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Tetrahydrochinaldin $C_6H_4<^{CH_2-CH_2}_{NH-CH(CH_3)}$. Bei der Reduction von o-Nitrophenyläthylmethylketon $NO_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ mit Zinkstaub und NH_3 (Jackson Ber. 14, 890); beim Behandeln von Chinaldin mit Sn und HCl (Döbner, Miller Ber. 16, 2467) und neben Chinaldin beim Erwärmen von Anilin mit Aldehyd und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 1698). Flüssig. Sdp. 243—246° bei 699 mm (J.); 246—248° bei 709 mm (D., M.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Tetrahydrochinaldinjodmethylat $CH_3.C_9H_{10}N.CH_3J = CH_3C_9H_9N(CH_3).HJ$. Das HJ-Salz bildet sich beim Behandeln von Tetrahydrochinaldin mit CH_3J (Döbner, Miller Ber. 16, 2468) und aus Chinaldinjodmethylat durch Sn und HCl (Möller Ann. 242, 316). Beim Behandeln mit NaOH geht es in das freie α-Methyltetrahydrochinaldin $CH_3.C_9H_9N(CH_3)$ über. Flüssig. Sdp. 247—248°.

Dimethyltetrahydrochinaldin. Beim Erhitzen von α-Methyltetrahydrochinaldin mit CH_3J auf 100° oder von Tetrahydrochinaldin mit 2 Mol. CH_3J auf 100° entsteht die Verbindung $CH_3.C_9H_9N(CH_3)_2J$ (Möller Ann. 242, 318), welche kleine, bei 205° schmelzende, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer lösliche Nadeln bildet und durch Ag_2O in die freie, stark alkalische Base verwandelt wird. Letztere bildet Tafeln, schmilzt oberhalb 100°, löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether.

α-Aethyltetrahydrochinaldin $CH_3.C_9H_9N(C_2H_5)$. Beim Erwärmen von Chinaldinjodäthylat mit Sn und HCl (M. Ann. 242, 321). Flüssig. Sdp. 256°. Verbindet sich bei 100° mit CH_3J zu einem Jodmethylat, das bei 187° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln bildet.

α-Benzoyltetrahydrochinaldin $C_6H_4<^{CH_2-\!\!-\!\!-CH_2}_{N(C_7H_5O)-CH.CH_3}$. Beim Schütteln von Tetrahydrochinaldin mit Benzoylchlorid und NaOH (Walter Ber. 25, 1263). Farblose Prismen. Schmp. 118°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

(m)-Nitrobenzoyltetrahydrochinaldin $CH_3.C_9H_9N.C_7H_4O(NO_2)$. Aus Tetrahydrochinaldin, m-Nitrobenzoylchlorid und NaOH (Walter Ber. 25, 1269). Blassgelbe Blätter. Schmp. 114°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-Nitrosotetrahydrochinaldin $CH_3.C_9H_9N.(NO)$. Beim Behandeln von Tetrahydrochinaldin mit $NaNO_2$ und verdünnter HCl (Möller Ann. 242, 314). Gelbes Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Nitro-nitrosotetrahydrochinaldin $CH_3.C_9H_8N(NO)(NO_2)$. Entsteht neben der Nitrosoverbindung und beim Schütteln derselben mit verdünnter HNO_3 (ibid.). Gelbe Blättchen. Schmp. 152°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol.

α-Benzoyl-nitrotetrahydrochinaldin $NO_2 . C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 \text{———} CH_2 \\ N(C_7H_5O) - CHCH_3 \end{matrix}$. Aus Benzoyltetrahydrochinaldin und HNO_3 (Walter Ber. 25, 1267). Gelbe Nadeln. Schmp. 149°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

m-Nitrobenzoyl-nitrotetrahydrochinaldin $(NO_2)(CH_3) . C_9H_5N . C_7H_4O . NO_2$. Beim Behandeln von m-Nitrobenzoyltetrahydrochinaldin mit concentrirter HNO_3 (Walter Ber. 25, 1271). Feine Spiesse. Schmp. 163—164°.

α-Benzoyldinitrotetrahydrochinaldin $(NO_2)_2(CH_3)C_9H_7N . C_7H_5O$. Beim Erhitzen von Benzoyltetrahydrochinaldin mit concentrirter HNO_3 auf 50—60° (W. Ber. 25, 1268). Gelbe Nadeln. Schmp. 169—170°. Löslich in heissem Alkohol.

m-Nitrobenzoyldinitrotetrahydrochinaldin $(NO_2)_2(CH_3) . C_9H_7N . C_7H_4O . NO_2$. Beim Erwärmen von m-Nitrobenzoyltetrahydrochinaldin mit concentrirter HNO_3 auf 90—100° (W. Ber. 25, 1271). Lange gelbe Nadeln. Schmp. 184—185°. Löslich in Benzol, $CHCl_3$, heissem Alkohol und heisser Natronlauge.

Tetrahydro-o-amidochinaldin $CH_3 . C_9H_9N . NH_2$. Beim Kochen von o-Amidochinaldin mit Sn und HCl (Bamberger, Wulz Ber. 24, 2050).

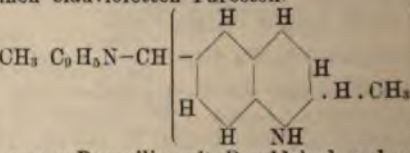
Methylimidazol $C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \text{———} N - CH . CH_3 \\ N = C . CH_3 \end{matrix}$. Beim Kochen von Tetrahydro-o-amidochinaldin mit Eisessig, Natriumacetat und etwas Essigsäureanhydrid (Bamberger, Wulz Ber. 24, 2051). Feine weisse Nädelchen oder flache Prismen. Schmp. 110°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether und Ligroïn.

Phtalon $C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \text{———} N - CH . CH_3 \\ N = C . CH < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4 \end{matrix}$. Beim Schmelzen des Imidazols mit Phtalsäureanhydrid (B., W. Ber. 24, 2052). Undeutliche gelbe Krystalle. Sublimirt in feinen Nadeln. Löslich in siedendem Eisessig.

Amidophenylbitetrahydrochinaldylmethan $C_{27}H_{31}N_3$. Beim Erhitzen der concentrirt alkoholischen Lösung von Tetrahydrochinaldin und p-Nitrobenzaldehyd mit Chlorzink und Reduction des entstehenden Nitroproducts mit Sn und HCl (Miller, Plöchl Ber. 24, 1717). Weisse amorphe Flocken. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht durch Oxydationsmittel in einen violetten Farbstoff über.

Benzoylderivat $C_{34}H_{35}N_3O$. Aus der Amidobase mit Benzoylchlorid und Natronlauge (M., Pl. Ber. 24, 1718). Weisse, warzige Krystallaggregate. Löslich in Benzol.

Tritetrahydrochinaldylmethan $CH(C_9H_9N . CH_3)_3$ CH in p-Stellung. — Beim Erhitzen von Amidophenylbitetrahydrochinaldin mit Aldehyd und Salzsäure und Reduction des Products mit Sn und HCl (Miller, Plöchl Ber. 24, 1719). Fast weisse Flocken. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Bildet bei der Oxydation einen blauvioletten Farbstoff.

Tetrahydro-trichinaldylmethan $CH_3\ C_9H_9N - CH$  CH in p-Stellung. Beim Erhitzen von p-Rosanilin mit Paraldehyd und concentrirter HCl auf 100° (Miller, Plöchl Ber. 24, 1703). Fast weisse Verbindung, färbt sich an der Luft grünlich; giebt durch Oxydation eine grünen Farbstoff. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Säuren.

Benzoylderivat $C_{38}H_{33}N_3O$ (M., Pl. Ber. 24, 1705). Weiss. Löslich in Benzol.

Tetrahydrolepidin $C_6H_4 < \begin{matrix} CH(CH_3) - CH_2 \\ NH \text{———} CH_2 \end{matrix}$. Aus Oxylepidin durch Natrium und Alkohol oder aus Lepidin durch Sn und HCl (Knorr, Klotz Ber. 19, 3300). Lichtbrechendes Oel. Sdp. 250—253° bei 740 mm.

α-Methyltetrahydrolepidin $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)-CH_2\\N(CH_3)-CH_2\end{matrix}$. Beim Behandeln von α-Methyllepidon mit Natrium und Alkohol, oder aus Lepidinjodmethylat durch Sn und HCl (Knorr, Klotz Ber. 19, 3302). Flüssig. Sdp. 255° bei 757 mm. Bräunt sich an der Luft.

Tetrahydro-o-toluchinolin $CH_3 . C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Bei der Reduction von o-Toluchinolin mit Sn und HCl (Ziegler Ber. 21, 866; Bamberger, Wulz Ber. 24, 2061) und durch 22stündiges Kochen von o-Toluidin mit Trimethylenchlorbromid (Pinkus Ber. 25, 2805). Farbloses, scharf riechendes Oel. Sdp. 255—257° bei 717 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

α-Acetylderivat $CH_3 . C_9H_9N . C_2H_3O$. Beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid (B., W. Ber. 24, 2063). Dünne, glasglänzende Prismen. Schmp. 53—54°. Sdp. 297—299° bei 718 mm. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Ligroïn etc.

α-Nitrosoderivat $CH_3 . C_9H_9N(NO)$. Beim Behandeln von Tetrahydro-o-toluchinolin mit $NaNO_2$ und HCl (Ziegler Ber. 21, 866; Bamberger, Wulz Ber. 24, 2063). Dünne, glänzende Prismen. Schmp. 51°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

p-Nitrosotetrahydro-o-toluchinolin $C_{10}H_{12}N_2O$. Beim Kochen der α-Nitrosoverbindung mit alkoholischer Salzsäure (Ziegler Ber. 21, 866). Stahlblaue, glänzende Krystalle. Schmp. 140°. Löslich in Benzol.

Tetrahydro-p-brom-o-toluchinolin $CH_3 . C_9H_9NBr$. Beim Behandeln von p-Brom-o-toluchinolin mit Sn und HCl (Alt Ann. 252, 325). Flüssig; mit Wasserdampf flüchtig.

α-Nitrosoderivat $CH_3 . C_9H_8N(NO)Br$. Goldgelbe Nadeln. Schmp. 112°.

p-Amidotetrahydro-o-toluchinolin $C_{10}H_{12}N . NH_2$. Bei der Reduction von p-Nitrosotetrahydrochinolin mit Sn und HCl (Ziegler Ber. 21, 866) oder von Tetrahydro-o-toluchinolinazobenzolsulfosäure mit $SnCl_2$ und HCl (Bamberger, Wulz Ber. 24, 2065). Das HCl-Salz krystallisirt in glänzenden bei 310° noch nicht schmelzenden Prismen (B. W.).

Benzoldiazoamidotetrahydro-o-toluchinolin $C_6H_5N_2 . (CH_3)C_9H_9N$. Beim Behandeln von Tetrahydro-o-toluchinolin mit Diazobenzolchlorid (B., W. Ber. 24, 2063). Feine, gelbe Nädelchen. Schmp. 99°.

Tetrahydro-o-toluchinolin-(p)-azobenzolsulfosäure $SO_3H . C_6H_4N_2 . (CH_3)C_9H_9N$. — N_2 in p-Stellung. Aus Tetrahydro-o-toluchinolin und p-Diazobenzolsulfosäure (B., W. Ber. 24, 2064). Dunkelviolette Nädelchen. Wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, löslich in Alkalien. Farbstoff.

Tetrahydro-o-toluchinolin-p-sulfosäure $CH_3 . C_9H_9N . SO_3H$. Beim Behandeln von Tetrahydrochinolin-p-sulfosäure mit Sn und HCl (Lellmann, Ziemssen Ber. 24, 2120). Farblose Krystalle.

Tetrahydro-o-toluchinolinsulfosäure $CH_3 . C_9H_9N . SO_3H$. Beim Behandeln von o-Toluchinolinsulfosäure mit Sn und HCl (Lellmann, Ziemssen Ber. 24, 2118). Farblose Blättchen.

Tetrahydro-p-toluchinolin $CH_3 . C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Bei der Reduction von p-Toluchinolin mit Sn und HCl (Bamberger, Wulz Ber. 24, 2066). Weisse prismatische Tafeln. Schmp. 38°. Sdp. 262,3° bei 712 mm. Wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

Acetylderivat $CH_3 . C_9H_9N . C_2H_3O$. Beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid (B., W. Ber. 24, 2068). Farbloses Oel. Sdp. 302—305° bei 719 mm. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Nitrosoderivat $CH_3 . C_9H_9N . NO$ (B., W. Ber. 24, 2068). Fächerartig gruppirte Nadeln. Schmp. 65°. Löslich in Alkohol und Aether.

o-Amido-tetrahydro-p-toluchinolin $CH_3 . C_6H_2(NH_2)<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Beim Behandeln der kochenden alkoholischen Lösung von o-(p)-Sulfobenzolazo-tetrahydro-p-toluchinolin mit Zinkstaub (B. W. Ber. 24, 2070). Das HCl-Salz bildet farblose Prismen, welche bei 216° unter Zersetzung schmelzen.

Methylimidazol $CH_3 . C_6H_2 \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ N-\dot{C}H_2 \\ N=C.CH_3 \end{cases}$. Beim Kochen von HCl-o-Amidotetrahydro-p-toluchinolin mit Eisessig und Natriumacetat (B., W. Ber. 24, 2071). Weisse Nadeln oder flache Prismen. Schmp. 163°. Destillirt gegen 360°. Ziemlich leicht löslich in siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether, schwer in Ligroïn.

Phtalon $CH_3 . C_6H_2 \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ N-\dot{C}H_2 \\ N=\dot{C}H.C\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}C_6H_4. \end{cases}$ Beim Schmelzen des Imidazols mit Phtalsäureanhydrid (B., W. Ber. 24, 2073). Gelbe seideglänzende Prismen. Schmilzt noch nicht bei 310°. Sublimirt in wolligen gelben Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Farbstoff.

Benzoldiazoamido-tetrahydro-p-toluchinolin $CH_3 C_9H_9N . N_2C_6H_5$. Beim Behandeln von Tetrahydro-p-toluchinolin mit Diazobenzolchlorid (B. W. Ber. 24, 2069). Schwach gelbliche, glänzende Prismen. Schmp. 74,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

o-(p)-Sulfobenzolazo-tetrahydro-p-toluchinolin $SO_3H . C_6H_4N_2 . C_9H_9(CH_3)N$. Beim Behandeln von HCl-Tetrahydro-p-toluchinolin mit p-Diazobenzolsulfosäure (B. W. Ber. 24, 2069). Dunkelviolettes Krystallpulver. Unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Farbstoff.

α-Sulfobenzoldiazoamidotetrahydro-p-toluchinolin $CH_3 . C_9H_9N . N_2C_6H_4SO_3H$. Entsteht neben der o-Verbindung aus Tetrahydro-p-toluchinolin und p-Diazobenzolsulfosäure (B. W. Ber. 24, 2073). Das Ba-Salz bildet krystallinische Flocken.

Tetrahydro-β-äthylchinolin $C_6H_4 \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ NH . \dot{C}H . C_2H_5 \end{cases}$. Beim Behandeln von β-Aethylchinolin mit Sn und HCl (Reher Ber. 19, 2998). Flüssig. Sdp. 259—263°.

Tetrahydro-o-toluchinaldin $CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ NH-\dot{C}H . CH_3 \end{cases}$. Aus o-Toluchinaldin durch Sn und HCl (Döbner, Miller Ber. 16, 2469). Flüssig. Sdp. 260—262°.

α-Methylderivat $(CH_3)_2C_9H_8N . CH_3$. Aus Tetrahydro-o-toluchinaldin und Methyljodid (D. M.). Sdp. 242—245°.

Tetrahydro-p-toluchinaldin $CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ NH-\dot{C}H . CH_3 \end{cases}$. Aus p-Toluchinaldin durch Sn und HCl (Döbner, Miller Ber. 16, 2471). Flüssig. Sdp. 267°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Tetrahydro-o-p-dimethylchinolin $(CH_3)_2 . C_6H_2 \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ NH-\dot{C}H_2 \end{cases}$. Aus o-p-Dimethylchinolin durch Sn und HCl (Bamberger, Wulz Ber. 24, 2074). Farbloses Oel. Sdp. 272 bis 273° (bei 720 mm). Das HCl-Salz bildet glasglänzende, bei 212° schmelzende Prismen.

Acetylderivat $(CH_3)_2C_9H_8N . C_2H_3O$ (B. W. Ber. 24, 2075). Zähflüssiges Oel. Sdp. 313,5° bei 719 mm.

Nitrosoderivat $(CH_3)_2C_9H_8N . NO$. Nadeln oder Blätter. Schmp. 42°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-Benzoldiazoamidotetrahydro-o-p-dimethylchinolin $(CH_3)_2C_9H_8N . N_2C_6H_5$. Beim Behandeln der Base mit Diazobenzolchlorid (B. W. Ber. 24, 2076). Dünne glänzende Prismen. Schmp. 88—89°. Löslich in Alkohol und Ligroïn.

Tetrahydro-o-a-dimethylchinolin $(CH_3)_2 . C_6H_3 \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ NH-\dot{C}H_2 \end{cases}$. Aus o-a-Dimethylchinolin mit Sn und HCl (Berend Ber. 18, 3165). Sdp. 271°. Das HCl-Salz bildet Täfelchen.

Tetrahydro-β-äthyl-γ-methylchinolin $C_6H_4 \begin{cases} CH_2-CH . CH_3 \\ NH . \dot{C}H . C_2H_5 \end{cases}$. Aus β-Aethyl-γ-methylchinolin durch Sn und HCl und neben Methyläthylchinolin beim Erhitzen von Anilin mit Propionaldehyd und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 1716). Flüssig. Sdp. 260—262° bei 718 mm. Das HCl-Salz ist in Wasser schwer löslich.

Tetrahydro-amylhexylchinolin $C_{20}H_{33}N$. Bildet sich neben Amylhexylchinolin beim Erhitzen von Anilin mit Oenanthaldehyd und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 1720). Flüssig. Sdp. 270—310°.

Tetrahydrotrimethylchinolin $(CH_3)_3C_9H_8N$. Aus β-δ-Dimethylchinolin durch Sn und HCl oder Natrium und Alkohol und Erhitzen des Products mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° (E. Fischer, Meyer Ber. 23, 2633). Das erhaltene Jodmethylat $C_{12}H_{17}N.CH_3J$ bildet alkohollösliche, bei 215° unter Zersetzung schmelzende Krystalle.

Tetrahydrotrimethylchinolin $(CH_3)_3.C_9H_8N$. Aus γ-δ-Dimethylchinolin mit Natrium und Alkohol und Behandeln des Products mit CH_3J und Holzgeist (E. Fischer, Meyer Ber. 23, 2634). Das Jodmethylat $C_{12}H_{17}N.CH_3J$ bildet alkohollösliche, bei 205° schmelzende Krystalle.

Dihydrotrimethylchinolin $(CH_3)_3.C_9H_9N$. Beim achtstündigen Erhitzen von Indol mit CH_3J, Holzgeist und Na_2CO_3 (Ciamician, Zatti Ber. 22, 1980; Zatti, Ferratini Ber. 23, 2303); beim Erhitzen von Methylketol oder β-γ-Dimethylindol mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° oder von Skatol mit Methyljodid und Holzgeist im Dampf von Amylalkohol (E. Fischer, Steche Ann. 242, 353; E. Fischer, Meyer Ber. 23, 2630, 2631; Zatti, Ferratini Ber. 23, 2303; Wolff Ber. 21, 125). Flüssig. Sdp. 243—244° bei 746 mm. Wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in concentrirter NaOH. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Das HJ-Salz bildet in kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche, bei 253° unter Zersetzung schmelzende Prismen. Das Pikrat schmilzt bei 148°. Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Brom entsteht das Bromhydrat eines Bromtrimethyldihydrochinolins (Z., F. Gazz. chim. XXI, 2, 309 ff.), gelbe, im geschlossenen Rohr bei 165—166° schmelzende, im offenen bei 172—173° unter Zersetzung sublimirende Krystalle.

Tetrahydrotrimethylchinolin $(CH_3)_3C_9H_8N$. Beim Kochen von Dihydrotrimethylchinolin mit Sn und HCl (E. Fischer, Steche Ann. 242, 356; E. Fischer, Meyer Ber. 23, 2630) Flüssig. Sdp. 239° bei 749 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Das Pikrat bildet hellgelbe, bei 161 bis 162° schmelzende Tafeln, das Jodmethylat verflüchtigt sich bei 250—251° unter Zersetzung.

Nitrosoderivat $(CH_3)_3.C_9H_7N.NO$ (Zatti, Ferratini Gazz. chim. XXI, 2, 309 ff.). Dunkelgrünes Oel; das Pikrat bildet grünbraune, bei 141—142° schmelzende Blättchen.

Azobenzoltrimethyltetrahydrochinolin $(CH_3)_3.C_9H_7N.N_2C_6H_5$. Aus Trimethyltetrahydrochinolin und Diazobenzolchlorid (Zatti, Ferratini Gazz. chim.). Aetherlösliches Oel.

Tetrahydro-β-o-p-trimethylchinolin $(CH_3)_3.C_9H_8N$. Beim Erhitzen von β-o-p-Trimethylchinolin mit Sn und HCl (Panajotow Ber. 20, 34). Flüssig. Sdp. 200 bis 250°. Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Blättchen.

Aethyldimethyldihydrochinolin $\begin{matrix} C_2H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>\!C_9H_6N$ (?). Beim 15stündigen Erhitzen von Aethylmethylketol mit CH_3J und Holzgeist auf 120° (E. Fischer, Steche Ann. 242, 363). Flüssig. Sdp. 254—255° bei 750 mm.

Aethyldimethyldihydrochinolin $\begin{matrix} C_2H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>\!C_9H_6N$. Identisch mit dem vorstehenden (?) Beim Erhitzen von Methylketol mit CH_3J und Methylalkohol auf 100° (E. Fischer, Steche Ann. 242, 359). Flüssig. Sdp. 255—257° bei 750 mm. Das Jodmethylat $C_{13}H_{17}N.CH_3J$ bildet bei 189° schmelzende Krystalle.

Methyldiisopropyldihydrochinolin $C_{16}H_{23}N$. Beim 15stündigen Erhitzen von Diisopropylindol mit Methyljodid und Holzgeist auf 120° (Dennstedt Ber. 21, 3437). Oel. Siedet bei 298—300° unter Zersetzung. Das in Wasser unlösliche Platindoppelsalz schmilzt bei 177° unter Zersetzung.

Tetrahydro-β-äthyl-γ-o-dimethylchinolin $CH_3.C_6H_3\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH.CH_3 \\ NH-CH.C_2H_5 \end{matrix}$. Aus β-Aethyl-γ-o-dimethylchinolin durch Sn und HCl (Harz Ber. 18, 3401). Gelbliches Oel. Sdp. 274—276° bei 724 mm. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Tetrahydro-γ-methyl-β-äthyl-p-toluchinolin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH.CH_3\\NH\ .\ CH.C_2H_5\end{matrix}$. Beim Kochen von γ-Methyl-β-äthyl-p-toluchinolin mit Sn und HCl (Harz Ber. 18, 3387). Flüssig. Sdp. 285—286°.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{18}N.NO$. Krystallinisch erstarrende Masse. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

α-Methylderivat $C_{13}H_{18}N.CH_3$. Das HJ-Salz entsteht beim Erhitzen von Tetrahydroäthylmethyl-p-toluchinolin mit CH_3J auf 100° (Harz Ber. 18, 3388). Flüssig. Sdp. 275—280°.

Dihydro-β-äthyl-γ-methyl-o-p-dimethylchinolin $\begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}>C_9H_7N$. Beim Behandeln von Aethyl-γ-o-p-trimethylchinolin mit Sn und HCl (Waldbott In.-Diss. München 1889). Oel. Sdp. 287—289°.

Pentamethyldihydrochinolin $(CH_3)_5C_9H_4N$. Bildet sich neben HJ-Trimethyldihydrochinolin beim Erhitzen von Trimethyldihydrochinolin mit CH_3J auf 100° (Zatti, Ferratini Ber. 23, 2305; Gazz. chim. XXI, 2, 309 ff.). Das zunächst entstehende HJ-Salz bildet ein krystallinisches, bei 173° unter Zersetzung schmelzendes Pulver. Die freie Base ist ein krystallinisch erstarrendes Oel, welche unter 762 mm Druck bei 270° siedet. Das Jodmethylat derselben $(CH_3)_5C_9H_4N.CH_3J$ schmilzt bei 174—175° und bildet mit Kali eine mit Wasserdampf flüchtige ätherlösliche Base, welche ein Platindoppelsalz $((CH_3)_5.C_9H_4N.CH_3Cl)_2PtCl_4$ vom Schmp. 175—176° und ein bei 144—145° schmelzendes Golddoppelsalz bildet.

Pentamethyltetrahydrochinolin $(CH_3)_5C_9H_6N$. Bei der Reduction der Dihydroverbindung mit Sn und HCl (Zatti, Ferratini Gazz. chim XXI, 2, 309 ff.). Sdp. 253—254° bei 759 mm. Das Pikrat bildet gelbe, bei 132—133° schmelzende Blättchen.

Tetrahydro-β-phenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CHC_6H_5\end{matrix}$. Beim Erwärmen von Phenylchinolin mit Sn und HCl (Döbner, Miller Ber. 19, 1198). Zähflüssiges Oel. Sdp. 341—344°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{14}N.NO$. Zähflüssig.

β-(m)-Nitrophenyltetrahydrochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH\ .\ CH.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$. Bildet sich neben m-Nitrophenylchinolin aus Anilin, m-Nitrozimmtaldehyd und H_2SO_4 (Miller, Kinkelin Ber 18, 1905). Gelbe Täfelchen. Schmp. 100—101°.

Nitrosoderivat. Schmp. 71°.

β-(m)-Amidophenyltetrahydrochinolin $C_{15}H_{14}N.NH_2$. Aus der Nitroverbindung durch Sn und HCl (Miller, Kinkelin Ber. 18, 1907). Dicker Syrup. Das HCl-Salz bildet röthliche Tafeln

β-(p)-Oxyphenyltetrahydrochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH\ .\ CH.C_6H_4.OH\end{matrix}$. Aus p-Oxyphenylchinolin durch Sn und HCl (Weidel M. 8, 135). Krystallinisch erstarrender Syrup. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und KHO.

Tetrahydro-p-phenylchinolin $C_6H_5.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Aus p-Phenylchinolin durch Sn und HCl (La Coste, Sorger Ann. 230, 21). Harzartig. Das HCl-Salz bildet lange Nadeln, erweicht bei 190, schmilzt bei 204°.

Acetyltetrahydro-p-phenylchinolin $C_6H_5.C_9H_9N.C_2H_3O$. Beim Kochen von HCl-Tetrahydrophenylchinolin mit Essigsäureanhydrid (La Coste, Sorger Ann. 230, 22). Seideglänzende Nadeln. Schmp. 99—100°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in Wasser und Aether.

Benzoylderivat $C_6H_5.C_9H_9N.C_7H_5O$. Aus HCl-Tetrahydrophenylchinolin und Benzoylchlorid (La Coste, Sorger Ann. 230, 23). Glänzende Tafeln. Schmp. 137°. Leicht löslich in Alkohol.

Nitrosotetrahydro-p-phenylchinolin $C_6H_5.C_9H_9N.NO$ (La Coste, Sorger Ann. 230, 22). Gelbe Krystalle. Schmp. 111—112°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

α-Methyltetrahydro-p-phenylchinolin $C_6H_5 . C_9H_9N . CH_3$. Beim Behandeln von Tetrahydrophenylchinolinchlormethylat mit Sn und HCl (La Coste, Sorger Ann. 230, 24). Amorphes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, CS_2 und Benzol, schwer löslich in $CHCl_3$. Das HCl-Salz bildet feine, in Alkohol und $CHCl_3$ lösliche Nädelchen.

Jodmethylat $C_6H_5 . C_9H_9N . (CH_3)_2J + H_2O$ (La Coste, Sorger Ann. 230, 27). Prismen. Schmp. 194—195°. Löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Tetrahydro-γ-methyl-β-(m)-amidophenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH.CH_3\\NH-CH.C_6H_4.NH_2\end{matrix}$. Beim Erhitzen von γ-Methyl-β-(m)-amidophenylchinolin mit Sn und HCl (Miller, Kinkelin Ber. 19, 535). Dicke Masse. Bildet amorphe Salze.

Diacetylderivat $C_{16}H_{16}N_2(C_2H_3O)_2$ (M., K. Ber. 19, 535). Dünne Prismen. Schmp. 178°. Löslich in Alkohol.

Hydrocarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CO\end{matrix}$. Bei der Reduction von o-Nitrohydrozimmtsäure mit Sn und HCl (Glaser, Buchanan Z. 1869, 194, vgl. Friedländer, Weinberg Ber. 15, 1423). Prismen. Schmp. 160°. Destillirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und heisser concentrirter HCl.

Aethyläther (?). Bildet sich neben Hydroäthylcarbostyril beim Kochen von Aethylcarbostyril mit Natriumamalgam (Friedländer, Weinberg Ber. 15, 1423). Oel. Destillirt mit Wasserdampf. Löst sich in verdünnten Mineralsäuren unter Bildung von Hydrocarbostyril.

Hydroäthylcarbostyril $C_9H_8(C_2H_5)NO$ oder $(C_{11}H_{13}NO)x$. Beim Behandeln von Carbostyriläthyläther mit Natriumamalgam (Friedländer, Ostermayer Ber. 15, 335). Glänzende Blättchen. Schmp. 199°. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch verdünnte HCl bei 60° zersetzt.

p-Bromhydrocarbostyril $C_6H_3Br<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CO\end{matrix}$. Bei der Reduction von p-Brom-o-nitrohydrozimmtsäure mit Sn und HCl (Gabriel, Zimmermann Ber. 13, 1683). Lange flache Nadeln. Schmp. 178°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Hydrocarbostyrilsulfosäure $SO_3H . C_9H_5NO$ (?). Beim Erwärmen von Hydrocarbostyril mit Vitriolöl (E. Fischer, Kuzel Ber. 16, 1453). Das Barytsalz bildet eine in Wasser leicht, in Alkohol und Aether wenig lösliche Krystallmasse.

α-Amidohydrocarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\N(NH_2)-CO\end{matrix}$. Beim Behandeln von hydrazinzimmtsaurem oder sulfohydrazinzimmtsaurem Natrium mit Natriumamalgam und Zersetzen des Products mit HCl (E. Fischer, Kuzel Ann. 222, 282). Blättchen. Schmp. 143°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem, fast unlöslich in Alkohol. Reducirt Silberoxyd.

α-Aethylamidohydrocarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\N(NHC_2H_5)-CO\end{matrix}$. Beim Erhitzen von α-Amidohydrocarbostyril mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (E. Fischer, Kuzel Ann. 222, 284). Krystalle. Schmp. 74°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Wasser.

m-Amidohydrocarbostyril $NH_2 . C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CO\end{matrix}$. Beim Behandeln von Dinitrohydrozimmtsäure mit Sn und HCl (Gabriel, Zimmermann Ber. 12, 602). Lange Nadeln oder kurze, dicke Prismen. Schmp. 211°. Leicht löslich in kochendem Wasser und warmem Alkohol, weniger in Aether, unlöslich in CS_2.

Diazohydrocarbostyrilchlorid $ClN_2 . C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CO\end{matrix}$. Beim Behandeln der al-

koholischen Lösung von Amidohydrocarbostyril mit HCl und Aethylnitrit (Gabriel Ber. 14, 2332). Zackige, gelbe bis gelbbraune Blättchen.

Bromamidohydrocarbostyril $C_9H_7NOBr.NH_2$. Beim Behandeln einer Eisessiglösung von Amidohydrocarbostyril mit Brom (Gabriel, Zimmermann Ber. 12, 602). Gelbe flache Nadeln. Schmp. 218—219°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Dibromamidohydrocarbostyril $C_9H_6NOBr_2.NH_2$. Aus Amidohydrocarbostyril mit Brom in Eisessig (ibid.). Lange platte Nadeln. Schmp 179°. Löslich in Alkohol, Eisessig, CS_2 und $CHCl_3$.

γ-Oxyhydrocarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH(OH)\\NH-CO\end{matrix}$. Beim Behandeln von o-Nitrophenylmilchsäurenitrat mit Sn und HCl (Erlenmeyer, Lipp Ann. 219, 230). Glänzende Blättchen. Schmp. 197—198°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

Hydrokynurin $C_{18}H_{20}N_2O_2$. Beim Behandeln von Kynurin mit Natriumamalgam (Kretschny M. 2, 83). Gelbes Pulver. Verflüchtigt sich von 100° an.

Tetrahydro-o-oxychinolin $OH.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Aus o-Oxychinolin durch Sn und HCl (Bedall, Fischer Ber. 14, 1368). Blättchen oder Prismen. Schmp. 121 bis 122°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdampf. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Aus o-Methoxychinolin durch Sn und HCl (Bedall, Fischer Ber. 14, 2571). Dickes Oel. In warmem Wasser löslich.

Aethyläther $C_2H_5O.C_9H_{10}N$. Aus o-Aethoxychinolin durch Sn und HCl (O. Fischer Ber. 16, 718). Flüssig. Sdp. 275—276° bei 716 mm.

Acetylderivat $C_2H_3O.C_9H_9N.C_2H_3O$. Beim Behandeln des Aethyläthers mit Essigsäureanhydrid (O. Fischer, Renouf Ber. 17, 759). Flüssig. Sdp. 307°.

Kairokoll $C_{11}H_{11}NO_2$. Beim Erhitzen von Tetrahydro-o-oxychinolin mit Chloressigsäure und Wasser auf 100—110° (O. Fischer Ber. 16, 718). Feine Nadeln. Schmp. 66°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

α-Nitrosotetrahydro-o oxychinolin $OH.C_9H_9N.NO$. Beim Behandeln von Tetrahydro-o-oxychinolin mit $NaNO_2$ und verdünnter H_2SO_4 (Bedall, Fischer Ber. 14, 1369). Gelbliche glänzende Tafeln. Schmp. 67–68°. Etwas löslich in Wasser, leicht in verdünnter NaOH.

Methyläther $CH_3O.C_9H_9N.NO$. Aus o-Methoxy-tetrahydrochinolin durch $NaNO_2$ und verdünnter H_2SO_4 (Bedall, Fischer Ber. 14, 2572). Gelbliche Prismen. Schmp. 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethyläther $C_2H_5O.C_9H_9N.NO$ (O. Fischer Ber. 16, 718). Gelbliche kurze Prismen. Schmp. 113°. Löslich in Alkohol etc.

Brom-o-äthoxytetrahydrochinolin $C_2H_5O.C_9H_9NBr$. Beim Behandeln der $CHCl_3$-Lösung des Aethers mit Brom (O. Fischer, Renouf Ber. 17, 760). Glänzende Prismen. Schmp. 44,5°. Das Nitrosoderivat schmilzt bei 86°; das Pikrat bei 107—108°.

α-Methyltetrahydro-o-oxychinolin $OH.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\N(CH_3)-CH_2\end{matrix}$. Beim Erwärmen von Tetrahydro-o-oxychinolin mit Methyljodid und Behandeln des Products mit Soda (O. Fischer Ber. 16, 714). Tafeln. Schmp. 114°. Schwer löslich in Wasser, leicht in KHO, Benzol und warmem Alkohol. Das HCl-Salz „Kairin“

$$C_{10}H_{13}NO.HCl + H_2O$$

bildet glänzende monocline Prismen und findet als Antipyreticum Anwendung.

Jodmethylat $OH.C_9H_9N(CH_3)_2J$. Aus α-Methyltetrahydro-o-oxychinolin, CH_3J und Holzgeist bei 100° (O. Fischer, Kohn Ber. 19, 1041). Lange Prismen. Schmp. 21[illegible] bis 216°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether.

Methyläther $CH_3O.C_9H_9N(CH_3)$. Beim Behandeln von Tetrahydro-o-oxychinolinnatrium mit CH_3J und Holzgeist und bei der Destillation von α-Methyl-tetrahydrochinolinjodmethylat mit Kali (O. Fischer, Kohn Ber. 19, 1041). H[illegible]

gelbes Oel. Sdp. 256—258°. Das in gelben Prismen krystallisirende Platindoppelsalz schmilzt bei 199°.

Jodmethylat $CH_3O.C_9H_9N(CH_3)_2J$ (O. F., K. Ber. 19, 1043). Lange Prismen. Schmp. 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Destillirt unzersetzt. Wird durch Silberoxyd in die stark alkalische, krystallinische Base $CH_3O.C_9H_9N(CH_3)_2OH$ verwandelt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Das Platindoppelsalz schmilzt unter Zersetzung bei 200°.

Aethyläther $C_2H_5O.C_9H_9N(CH_3)$. Beim Erhitzen von Tetrahydro-o-äthoxychinolin mit Methyljodid auf 50—60° (O. Fischer Ber. 16, 718). Flüssig. Sdp. 269 bis 270° bei 716 mm.

α-Aethyl-tetrahydro-o-oxychinolin $OH.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2 — CH_2\\ N(C_2H_5)-CH_2\end{matrix}$. Beim Erwärmen von Tetrahydro-o-oxychinolin mit Aethyljodid auf 50—60° (O. Fischer Ber. 16, 717; O. Fischer, Renouf Ber. 17, 756). Monocline Tafeln oder Blättchen. Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 76°. Kleine Mengen destilliren unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn Das HCl-Salz $C_{11}H_{15}NO.HCl$. „Kairin A" bildet in Wasser leicht, in Salzsäure schwer lösliche Prismen oder Nadeln.

Jodäthylat $C_{11}H_{15}NO.C_2H_5J$. Beim Erhitzen von α-Aethyltetrahydro-o-oxychinolin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (O. Fischer, Kohn Ber. 19, 1044). Prismen. Schmp. 160°. Löslich in Alkohol.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2 — CH_2\\ N(C_2H_5)-CH_2\end{matrix}$, Aethylkairin. Beim Erhitzen von α-Tetrahydro-o-äthoxychinolin mit Aethylbromid auf 120—130° und bei der Destillation von α-Aethyltetrahydro-o-oxychinolinjodäthylat mit Kali (O. Fischer, Renouf Ber. 17, 760; O. Fischer, Kohn Ber. 19, 1044). Seideglänzende Blättchen. Schmp. 33°. Sdp. 269—271°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

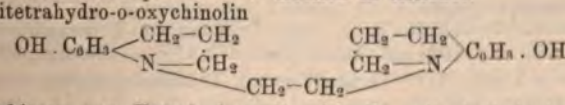
Jodäthylat $C_2H_5O.C_9H_9N(C_2H_5)_2J$ (O. F., K. Ber. 19, 1045). Lange Prismen. Schmp 136—137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Ag_2O in die Base $C_2H_5O.C_9H_9N(C_2H_5)_2OH$ verwandelt.

Acetylkairin $C_2H_3O.OC_9H_9NC_2H_5$. Beim Kochen von α-Aethyltetrahydro-o-oxychinolin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (O. F., K. Ber. 19, 1046). Dicke Prismen. Schmp. 63—64°. Unlöslich in Wasser. löslich in Alkohol und Aether.

Bromäthylkairin $C_2H_5O.C_9H_8N(C_2H_5)Br$. Beim Behandeln der $CHCl_3$-Lösung von Aethylkairin mit Brom oder beim Erhitzen von Tetrahydro-brom-o-äthoxychinolin mit Aethylbromid (O. Fischer, Renouf Ber. 17, 762). Prismen Schmp. 35°. Destillirt theilweis unzersetzt. Das Nitrosoderivat schmilzt bei 85—86°, das Pikrat bei 174°.

Dinitro-äthylkairin $C_{13}H_{17}(NO_2)_2NO$. Beim Behandeln einer Lösung von Aethylkairin in concentrirter H_2SO_4 mit KNO_3 (O. Fischer, Kohn Ber. 19, 1048). Gelbe Prismen. Schmp 76—77°. Löslich in Alkohol.

α-Aethylen-ditetrahydro-o-oxychinolin



Beim Erhitzen von Tetrahydro-o-Oxychinolin mit Aethylenbromid auf 150° (O. Fischer, Kohn Ber. 19, 1047). Kleine, seideglänzende Prismen. Schmp. 233°. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, $CHCl_3$, heissem Alkohol und Ligroïn.

Tetrahydro-p-methoxychinolin $CH_3O.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-CH_2\end{matrix}$, Thallin. Beim Behandeln von p-Methoxychinolin mit Sn und HCl (Skraup M. 6, 767). Dicke Prismen. Schmp. 42—43°. Sdp. 283° bei 735 mm. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Das HCl-Salz bildet Nadeln oder Prismen. Das HJ-Salz schmilzt bei 155°.

α-Methylchinisatin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{——}CO\\N(CH_3)\text{–}CO\end{matrix}$. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung von γ-δ-Dioxy-α-methylchinolon mit $FeCl_3$ (Friedländer, Müller Ber. 20, 2015). Schmp. 120—122°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Tetrahydrocinchoninsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CO_2H)\text{–}CH_2\\NH\text{————}CH_2\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Sn und HCl (Weidel, M. 2, 29; 3, 61). Das HCl-Salz bildet grosse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Acetylderivat $CO_2H.C_9H_9N\ C_2H_3O$. Beim Erhitzen von salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit Acetylchlorid auf 100° (Weidel M. 3, 62). Grosse glänzende Krystalle Erweicht bei 157°, schmilzt bei 164,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Nitrosoderivat $COOH.C_9H_9N.NO$. Beim Eintragen von $AgNO_2$ in die heisse Lösung von salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure (Weidel, M. 3, 73). Kleine gelbliche Prismen. Schmp. 137°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem und in Alkohol, schwerer in Aether.

α-Methylderivat $COOH.C_9H_9N(CH_3)+2H_2O$. Beim Erhitzen von salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° (Weidel, M. 3, 66). Das entstehende Hydrojodid wird durch Ag_2O zerlegt. Grosse Prismen. Schmilzt bei 169—170° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Anhydrid $(C_9H_9N(CH_3).CO)_2O$. Bei der Destillation des Hydrats (Weidel, Hazura M. 5, 643). Flüssig. Sdp. 297—299° bei 744,3 mm. Färbt sich an feuchter Luft blau. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Färbt sich mit NH_3 roth.

Tetrahydro-a-chinolincarbonsäure $COOH.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\text{–}CH_2\\NH\text{–}CH_2\end{matrix}$. Beim Behandeln von a-Chinolincarbonsäure mit Sn und HCl (O. Fischer, Körner Ber. 17, 765) und aus Brom-a-chinolincarbonsäure durch Sn und HCl (Lellmann, Alt Ann. 237, 315). Lange Nadeln oder Blättchen. Schmp. 146—147°.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{10}NO_2(NO)$. Gelbliche Prismen. Schmilzt bei 186° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol.

α-Methyltetrahydro-a-chinolincarbonsäure $COOH.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\N(CH_3)\text{–}CH_2\end{matrix}$, m-Kairolincarbonsäure. Aus Tetrahydrochinolinsäure und CH_3J bei 140—150° (O. Fischer, Körner Ber. 17, 766). Nadeln. Schmp. 164°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether.

Homohydrocinchoninsäure $C_{11}H_{13}NO_2$. Beim Erhitzen des Anhydrids der α-Methyltetrahydro-cinchoninsäure mit KHO auf 150° (Weidel, Hazura M. 5, 646). Perlmutterglänzende Schuppen. Schmp. 125°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Löslich in Basen und verdünnten Säuren.

Jodmethylat $C_{11}H_{13}NO_2.CH_3J+H_2O$. Aus Homohydrocinchoninsäure, CH_3J und Holzgeist bei 100° (Weidel, Hazura M. 5, 649). Grosse, glänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Durch Ag_2O entsteht die freie Base $C_{11}H_{12}NO_2(CH_3)+H_2O$; kleine, glänzende, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Hydrocarbostyril-o-carbonsäure $COOH.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\text{–}CH_2\\NH\text{–}CO\end{matrix}$. Bei der Reduction von m-Nitro-p-hydrozimmtcarbonsäure (Widman Ber. 22, 2273). Glänzende Blätter. Schmilzt oberhalb 280°. Unlöslich in siedendem Benzol, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Methylester. Beim Behandeln der Säure mit Methylalkohol und HCl (ibid.). Gelbe Krystalle. Schmp. 191—192°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

γ-Aethylhydrocarbostyril-γ-carbonsäureester $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-C<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\\NH-CO\end{matrix}$. Bei der Reduction von o-Nitrobenzyläthylmalonsäureester mit Zn und Eisessig (Lellmann, Schleich Ber. 20, 440). Farblose seideglänzende Nadeln. Schmp. 114°.

Tetrahydro-o-oxychinolincarbonsäure $\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Beim Kochen von o-Oxychinolincarbonsäure mit Sn und HCl (Lippmann, Fleissner M. 8, 316). Kleine hellbraune Krystalle. Schmilzt bei 265° unter Zersetzung Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{10}NO_3(NO)$ (L., Fl. M. 8, 320). Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 195°.

α-Aethylderivat $C_{10}H_{10}NO_3(C_2H_5)$. Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Tetrahydro-o-oxychinolincarbonsäure mit C_2H_5J und Alkohol auf 190° (Lippmann, Fleissner M. 8, 320). Die freie Base wird aus dem Salz durch NH_3 erhalten. Kleine Säulen. Schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Tetrahydro-o-oxychinolincarbonsäure $C_{10}H_{11}NO_3$. Beim Kochen von o-Oxychinolincarbonsäure (Schmp. 237°) mit Sn und HCl (Schmitt, Engelmann Ber. 20, 1219). Kleine, schwer lösliche Prismen.

α-Methylderivat $\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\N(CH_3)-CH_2\end{matrix}+2H_2O$. Beim Erhitzen der Säure mit CH_3J und Holzgeist auf 120° (Schmitt, Engelmann Ber. 20, 1219). Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 211° (S. E.), 216° (Krolikowski, Nencki M. 9, 212). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Tetrahydro-o-oxychinolincarbonsäure $C_{10}H_{11}NO_3$. Beim Erhitzen von o-Oxychinolincarbonsäure (Schmp. 256°) mit Sn und HCl (Lippmann, Fleissner M. 9, 304). Krystallpulver. Schmilzt bei 222° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser.

Tetrahydrochininsäure $(p)\text{-}CH_3O\,.\,C_6H_3<\begin{matrix}CH(COOH)-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Beim Behandeln von Chininsäure mit Zinnchlorür oder Zinn und HCl (Srpeck M. 10, 701). Das HCl-Salz bildet Nädelchen vom Schmp. 205—206°.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}NO_3(C_2H_3O)$. Schmp. 240—241°.

m-p-Dioxy-γ-δ-dihydrochinolin-a-lacton $(OH)_2\,.\,C_6H<\begin{matrix}CO>O\\CH-CH_2\\N=CH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Dimethoxy-dihydrochlorchinolinlacton mit HJ in Eisessig (Liebermann, Kleemann Ber. 19, 2298). Schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol.

m-p-Dimethoxy-γ-δ-dihydro-β-chlor-δ-oxy-chinolin-a-carbonsäure

$$(CH_3O)_2\,.\,C_6H<\begin{matrix}COOH\\CH(OH)\,.\,CH_2\,.\\N=CCl\end{matrix}$$

Beim Kochen seines Lactons mit Barytwasser (Liebermann, Kleemann Ber. 19, 2298). Krystalle. Schwer löslich in Alkohol.

Lacton $(CH_3O)_2\,.\,C_6H<\begin{matrix}CO>O\\CH-CH_2\,.\\N=CCl\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Dimethoxyhydrocarbostyrillacton mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ (Liebermann, Kleemann Ber. 19, 2298). Nadeln. Schmilzt bei 218° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol.

m-p-Dimethoxy-δ-oxy-hydrocarbostyril-a-carbonsäure $(CH_3O)_2\,.\,C_6H<\begin{matrix}COOH\\CH(OH)-CH_2\,.\\NH-CO\end{matrix}$. Beim Kochen seines Lactons mit Barytwasser (Liebermann, Kleemann Ber 19, 2297). Das Barytsalz bildet glasglänzende Nadeln.

Lacton $(CH_3O)_2C_6H<\begin{matrix}CO>O\\CH-CH_2\,.\\NH-CO\end{matrix}$. Beim Behandeln von o-Nitromekoninessigsäure

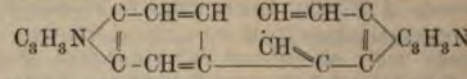
mit Sn und HCl (Liebermann, Kleemann Ber. 19, 2296). Nadeln. Schmilzt bei 256° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und Benzol.

Dichinolyle.

Mit dem Namen Dichinolyle bezeichnet man eine Reihe von Verbindungen, in welchen zwei Chinolinkerne in directer, durch je ein Kohlenstoffatom vermittelter Verbindung stehen. Die Stammform dieser Körper, welche in einer ganzen Reihe von Isomeren aufzutreten vermag, entspricht demnach der allgemeinen Formel $NC_9H_6—C_9H_6N$.

Die Bindung der Kohlenstoffatome kann entweder zwischen den beiden Pyridin- oder den Benzolkernen oder zwischen einem Benzolkern des einen und einem Pyridinkern des andern Restes stattfinden.

Zur Bezeichnung der Isomeren setzt man die Stellenbezeichnung der verbundenen Kohlenstoffatome dem Namen der Verbindung voran. Beispielsweise wird der wichtigste Repräsentant der ersten Reihe von Dichinolylen $C_6H_4\langle^{CH=CH\ \ CH=CH}_{N=C—C=N}\rangle C_6H_4$ (mit verbundenen Pyridinkernen) als (β-β)-Dichinolyl, die der zweiten Reihe angehörige Verbindung



als (m-a)-Dichinolyl, endlich eins der am zahlreichsten bekannten Dichinolyle der dritten Art $C_6H_4\langle^{CH=CH\ \ CH=CH-C}_{N=C—C=CH-C}\rangle C_3H_3N$ als (m-β)-Dichinolyl bezeichnet.

Die Verbindungen sind den einfachen Chinolinen ganz ähnlich, bilden wie diese mit den Halogenen, Schwefelsäure etc. Substitutionsproducte, vereinigen sich additionell mit Jodalkylen und werden von reducirenden Agentien in Hydroproducte verwandelt.

Die Methoden zur Darstellung der Dichinolyle beruhen theils auf der directen Verkettung zweier Chinolinreste, theils auf der Neubildung eines Chinolinkerns in Phenylderivaten der einfachen Chinoline, deren aromatischer Substituent eine Amidogruppe enthält, oder auf Anwendung der gewöhnlichen Chinolinsynthesen auf amidirte Diphenylderivate.

1. Die erstere Methode ist der pyrogenen Bildung hochmolecularer Kohlenwasserstoffe (z. B. Dibenzyl aus Toluol) sehr ähnlich und vollzieht sich wie diese unter Austritt von Wasserstoff. (β-p)-Dichinolyl wird auf diese Weise bei der directen Destillation von Chinolin durch ein glühendes Rohr (Zimmermann, Müller Ber. 17, 1965), bei der Destillation von o- (in geringer Menge auch von m- und p-) Chinolinsulfosäure und von Cinchoninsäure mit Kalk (O. Fischer Ber. 17, 1899; Weidel M. 2, 501), endlich beim Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid auf 240—250° (Japp, Graham, Chem. Soc. 39, 174) erhalten.

Eine ähnliche Einwirkung findet beim anhaltenden Erhitzen von Chinolin mit Natrium statt. Zur Ausführung der Operation wird Chinolin (1 kg) mit Natrium (80 g) zunächst 5—6 Stunden auf dem Wasserbade, dann weitere

6 Stunden auf 160° erhitzt (Weidel M. 2, 49). Als Reactionsproducte treten neben einander Tetrahydrochinolin und (β-β)-Dichinolyl auf. Der ganze Vorgang ist demnach auf eine Reduction des Chinolins zurückzuführen; der zur Bildung der Hydroverbindung gebrauchte Wasserstoff wird einem Theil des Chinolins selbst entzogen und die hierdurch frei werdenden Kohlenstoffvalenzen sättigen sich gegenseitig ab.

$$5C_9H_7N = 2C_9H_6N \cdot C_9H_6N + C_9H_{11}N.$$

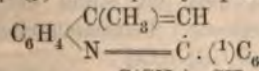
In ganz ähnlicher Weise erhält man dasselbe Dichinolyl beim Einleiten von trockenem Sauerstoff in ein auf 170—180° erhitztes Gemenge von Chinolin, salzsaurem Chinolin und platinirtem Asbest (Weidel M. 8, 121). Die wenig quantitativ verlaufende Reaction beruht ebenfalls auf der Entziehung von Wasserstoff aus dem Chinolin; der frei werdende Wasserstoff verbindet sich hier unter der Einwirkung des platinirten Asbests mit dem Sauerstoff zu Wasser, ohne reducirend auf überschüssiges Chinolin zu wirken.

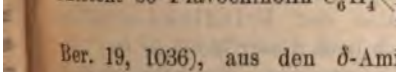
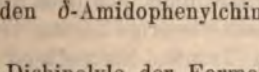
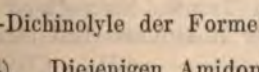
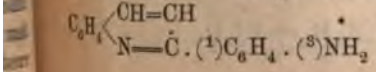
Wie durch Sauerstoff, so scheint auch durch Erhitzen mit Schwefel Dichinolylcondensation eintreten zu können. Wenigstens ist so aus Chinaldin neben einer Reihe von anderen Producten ein schwefelfreier Körper erhalten worden, der die Zusammensetzung eines Dichinaldyls $C_{20}H_{16}N_2$ besitzt.

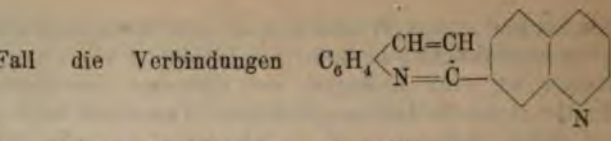
Als Nebenproducte treten Dichinolyle stets bei der Reduction der einfachen Chinoline mit alkalischen Reductionsmitteln, wie beim Eintragen von Natrium in die alkoholischen Lösungen der Basen oder bei der Behandlung derselben mit Natriumamalgam auf. So entstehen bei der Einwirkung von Natrium auf die siedende alkoholische Lösung von Chinolin neben Tetrahydrochinolin etwa 38 % Didihydrochinolin (Bamberger, Lengfeld Ber. 23, 1142). — Lepidin wird durch Natriumamalgam in Didihydrolepidin $C_{20}H_{18}N_2$ verwandelt (Williams J. 1878, 89!).

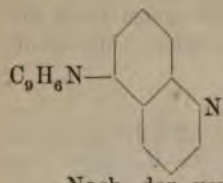
2. Die Mehrzahl der nach Analogie der gewöhnlichen Bildungsweisen der Chinoline ausgeführten Dichinolylsynthesen entspricht der von Skraup angegebenen Methode. Phenylderivate der Chinoline, in welchen ein Wasserstoffatom des aromatischen Substituenten durch eine Amidogruppe ersetzt ist, reagiren beim Erwärmen mit Glycerin, Schwefelsäure und einem geeigneten Oxydationsmittel in gleicher Weise wie Anilin; der amidirte Phenylrest geht in einen zweiten Chinolinkern über.

Aus Flavanilin (β-(p)-Amidophenyllepidin)



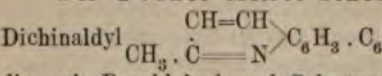
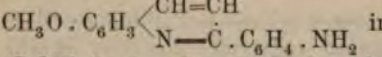
entsteht so Flavochinolin  (O. Fischer, Ber. 19, 1036), aus den δ-Amidophenylchinolinen  die entsprechenden δ-Dichinolyle der Formel  (Königs, Nef Ber. 20, 632, 634). Diejenigen Amidophenylchinoline, in welchen die Amidogruppe zur Angriffsstelle des Chinolinkerns in m-Stellung steht, z. B.  bilden 2 isomere Reactionsproducte, im

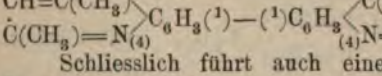
angeführten Fall die Verbindungen  und

 (Miller, Kinkelin Ber. 18, 1913).

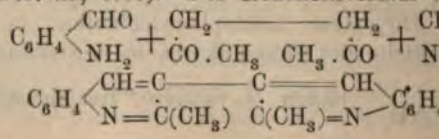
Nach der vorstehenden Methode sind bisher nur Dichinolyle erhalten worden, deren Bindung von je einem Benzol- und einem Pyridinring vermittelt wird. Dichinolyle mit verbundenen Benzolkernen entstehen in ähnlicher Weise bei der Anwendung der Skraup'schen Synthese auf beiderseits amidirte Diphenylderivate. Beispielsweise bildet Benzidin $NH_2 . (^4)C_6H_4(^1)—(^1)C_6H_4 . (^4)NH_2$ beim Erhitzen seines salzsauren oder schwefelsauren Salzes mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (p-p)Dichinolyl, aus salzsaurem Diphenin $NH_2 . (^2)C_6H_4(^1)—(^1)C_6H_4 . (^2)NH_2$ wird in gleicher Weise (m-a)-Dichinolyl erhalten (Roser Ber. 17, 1827, 2767; O. W. Fischer M. 5, 418; 6, 548).

(p-p)-Dichinolyl entsteht auch beim Erwärmen von Azobenzol mit Glycerin und H_2SO_4 (Claus, Stegelitz Ber. 17, 2380).

Der Döbner-Miller'schen Synthese entspricht die Bildung von Dichinaldyl  beim Erhitzen von Benzidin mit Paraldehyd und Salzsäure (Hinze Ann. 242, 326), der Conrad-Limpach'schen die Umwandlung von p-Methoxy-m-amido-β-phenylchinolin  in 2 isomere p-Methoxy-oxymethyldichinolyle (C(OH) in o- oder p) (Farbenfabriken Bayer & Co. D. R. P. 55009). Die Verbindungen, deren Tetrahydroproducte (mit Sn und HCl etc. erhalten) chininähnliche therapeutische Wirkungen besitzen, werden beim Behandeln des genannten Körpers mit Acetessigester in der Kälte und Erhitzen des Products erhalten.

Erhitzt man Benzidin mit Aldehyd, Aceton und Salzsäure oder mit 2 Molecülen Aceton, so bildet sich im Sinne der Beyer'schen oder Engler-Riehm'schen Methode Tetramethyldichinolyl der Formel  (Schestopal Ber. 20, 2506).

Schliesslich führt auch eine Modification der Friedländer'schen Synthese zu Dichinolylen, und zwar bildet sich nach dieser Methode (γ-γ)-Dichinaldyl, wenn man eine verdünnte wässerige Lösung von o-Amidobenzaldehyd und Acetonylaceton mit einigen Tropfen Natronlauge behandelt (Eliasberg, Friedländer Ber. 25, 1757). Der Reactionsverlauf entspricht der Gleichung:



Ein Dichinolyl, welches durch Substitution der β-Gruppe eines Chinolinkerns durch den Rest des Tetrahydrochinolins entsteht, bildet sich beim Erhitzen von β-Chlorchinolin mit Tetrahydrochinolin (Friedländer, Weinberg Ber. 18, 1533). Das Product unterscheidet sich von den übrigen Dichinolylen dadurch, dass die Bindung des Tetrahydrochinolinrestes durch das Stickstoffatom desselben vermittelt wird.

Die Stammformen der Dichinolylgruppe bilden feste krystallinische Körper, welche zum Theil unzersetzt flüchtig sind. In Wasser sind die Verbindungen unlöslich oder schwer löslich, von organischen Lösungsmitteln werden sie leichter aufgenommen. Mit Ausnahme von (β-β)- und (β-m)-Dichinolyl (aus Chinolin, Chinolinsulfosäure etc.) verhalten sie sich wie starke Basen, welche mit 2 Molecülen der Säuren krystallinische wasserlösliche Salze und Doppelsalze bilden. Die erwähnten Dichinolyle vereinigen sich ebenfalls mit 2 Molecülen der Säuren zu Salzen; dieselben können indess nur aus concentrirten Säuren krystallisirt erhalten werden, verlieren beim Erhitzen ein Molecül der Säure und werden durch Wasser unter Abscheidung der freien Basen vollständig zersetzt. — Mit Halogenalkylen bilden sich additionelle Producte. Bei gewöhnlicher Temperatur und einer eben ausreichenden Menge der Halogenverbindung entstehen Monoderivate wie $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$, mit überschüssigem Halogenalkyl und bei höherer Temperatur werden meist Biderivate wie $C_{18}H_{12}N_2.2CH_3J$ erhalten. Das aus Chinolinsulfosäure etc. entstehende (β-m)-Dichinolyl verbindet sich nicht mit Jodmethyl, bildet aber ein Jodäthylat.

Behandelt man die alkoholischen oder Chloroform-Lösungen der Verbindungen mit Brom, so bilden sich vorzugsweise Bromadditionsproducte wie $C_{18}H_{12}N_2Br_2$ und $C_{18}H_{12}N_2Br_4$, welche zuweilen beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180 – 200° in Bromsubstitutionsproducte verwandelt werden können. Ein Dibromderivat des (m-a)-Dichinolyls ist beim Erhitzen der Base mit Brom und Wasser im Rohr erhalten worden.

Beim Erhitzen der Dichinolyle mit rauchender Schwefelsäure auf 170 bis 190° entstehen, dem Anhydridgehalt der Säure entsprechend, Mono- oder Disulfosäuren der Basen. (β-β)-Dichinolyl bildet zwei isomere Disulfosäuren, von denen das sogenannte α-Derivat beim Erhitzen mit concentrirter H_2SO_4 auf 280° vollständig in das β-Derivat übergeht. — Die Verbindungen sind krystallinisch und mit Ausnahme der Disulfosäure des (β-m)-Dichinolyls in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Schmelzendes Kali verwandelt sie in Mono- bezw. Dioxydichinolyle, krystallinische, in Wasser schwer lösliche Körper.

Die Oxyderivate des (β-β)-Dichinolyls (die übrigen sind wenig untersucht) verbinden sich mit Basen und Säuren und bilden beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid Mono- bez. Diacetate.

Bei der Oxydation mit MnO_4K in Essigsäure entstehen aus (β-β)-Dichinolyl Kyklothraustinsäure $C_6H_4\langle{}^{(1)}CO_2H \quad CH=CH\rangle C_6H_4$, $\langle{}^{(2)}NH—CO—C=N\rangle$ Chinaldinsäure $C_6H_4\langle CH=CH \atop N=C.CO_2H\rangle$, Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure; in

alkalischer Lösung entsteht neben Anthranilsäure Isocinchomeronsäure und (wenig) Pyridanthrilsäure $C_6H_4\begin{cases}(^1)CO_2H \\ (_2)NH—CO—\dot{C}=N—\ddot{C}.CO_2H\end{cases}$ $CH=CH-C.CO_2H$

(β-m)-Dichinolyl liefert mit Chromsäure und Eisessig m-Chinolincarbonsäure $CO_2H.C_6H_3.C_3H_3N$, mit CrO_3 und H_2SO_4 Pyridylchinolincarbonsäure $CO_2H.C=CH-CH$
$\dot{C}H=N—\ddot{C}.C_6H_3.C_3H_3N$.

(β-β)-Dichinolyl $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH & CH=CH \\ N=C & \dot{C}=N\end{matrix}>C_6H_4 = C_{18}H_{12}N_2$. Beim Erhitzen von Chinolin mit Natrium und (in geringer Menge) beim Einleiten von Sauerstoffgas in eine auf 170—180° erhitzte Mischung von Chinolin, salzsaurem Chinolin und platinirtem Asbest (Weidel M. 2, 491; 7, 327; 8, 121). Perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 175,5°. Schmilzt nach dem Sublimiren bei 176—177°. Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 400°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in warmem Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Jodmethylat $C_{18}H_{18}N_2.CH_3J$ (Weidel M. 2, 499). Kleine glänzende Krystalle. Bräunt sich bei 200°, schmilzt unter Zersetzung bei 280—286°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Jodäthylat $C_{18}H_{12}N_2.C_2H_5J$ (Roser Ber. 17, 2769). Glänzende gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Dichinolyldichlormethylat $C_{18}H_{12}N_2(CH_2Cl)_2 + 6H_2O$. Beim anhaltenden Erhitzen von Dichinolyl mit Methylalkohol und concentrirter HCl auf 170—180° (Ostermayer Ber. 18, 597). Feine Nadeln. Zersetzt sich bei 260°.

Verbindung $C_{18}H_{12}N_2(CH_3).SO_4H$ (Ostermayer Ber. 18, 333).

(β-β)-Dichinolylsulfosäure $C_{18}H_{12}N_2.SO_3H$. Entsteht neben der β-Disulfosäure beim Erhitzen von Dichinolyl mit 5% rauchender H_2SO_4 auf 180—190° (Weidel, Gläser M. 7, 309). Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

(β-β)-Dichinolyldisulfosäuren $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$. 2 Isomere:

α) beim Erhitzen von Dichinolyl mit hochprozentiger rauchender H_2SO_4 auf 170° (Weidel M. 2, 503). Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

β) Entsteht neben der Monosulfosäure und beim Erhitzen der α-Disulfosäure mit concentrirter H_2SO_4 auf 280° (Weidel, Gläser M. 7, 323). Kleine feine Nadeln.

Oxy-(β-β)-dichinolyl $C_{18}H_{11}N_2.OH$. Beim Schmelzen der Monosulfosäure mit Kali (Weidel, Gläser M. 7, 314). Glänzende Nadeln. Schmp. 208°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, leicht in Eisessig.

Acetylderivat $C_{18}H_{11}N_2.O.C_2H_3O$. Beim Erhitzen von Oxydichinolyl mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Weidel, Gläser M. 7, 316). Nadeln. Schmp. 156—157°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Aceton und Essigäther.

Dioxy-(β-β)-dichinolyl $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$. 2 Isomere:

α) beim Schmelzen von Dichinolyl-α-disulfosäure mit Kali (Weidel, Gläser M. 7, 319). Kleine Krystalle. Schmp 239°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol, Xylol, Eisessig, Alkalien und Säuren.

Das Diacetylderivat $C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$ entsteht beim Erhitzen der Dioxyverbindung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Weidel, Gläser M. 7, 322) und bildet rhomboëdrische Krystalle vom Schmp. 169—170°.

β) Beim Schmelzen der Dichinolyl-β-disulfosäure mit Kali (Weidel, Gläser M. 7, 324). Feine wollige Nadeln. Schmilzt oberhalb 305°. Sehr schwer löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in heissem Alkohol.

Das Diacetylderivat $C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$ (M. 7, 325) bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 216°, welche sich in heissem Essigäther lösen.

(β-m)-Dichinolyl $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH & CH=CH-C-CH=CH\\ N=\dot{C}-\dot{C}=CH & -\dot{C}-N=\dot{C}H\end{matrix} = C_{18}H_{12}N_2$. Beim Durchleiten von Chinolin durch ein glühendes Rohr (Zimmermann, Müller Ber. 17, 1965); bei der Destillation von o-Chinolinsulfosäure und in geringer Menge bei der Destillation von m- und p-Chinolinsulfosäure (O. Fischer Ber. 17, 1899); beim Destilliren von Cinchoninsäure mit Kalk (Weidel M. 2, 501); beim Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid auf 240—250° (Japp, Graham Chem. Soc. 39, 174). Seideglänzende Tafeln. Schmp. 191° (J. G.), 192,5° (W.). Sublimirt in Tafeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und siedendem Benzol.

Tetrabromid $C_{18}H_{12}N_2Br_4$. Beim Behandeln einer $CHCl_3$-Lösung von (β-m)-Dichinolyl mit Brom (O. Fischer, Loo Ber. 19, 2473). Rother krystallinischer Niederschlag.

Jodäthylat $C_{18}H_{12}N_2.C_2H_5J$. Beim Erhitzen von (β-m)-Dichinolyl mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (O. Fischer, Loo Ber. 19, 2472). Rothe Krystalle. Wird beim Kochen mit Wasser und Alkohol zersetzt.

Disulfosäure $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$. Beim Erhitzen von (β-m)-Dichinolyl mit rauchender H_2SO_4 auf 180° (O. Fischer, Loo Ber. 19, 2473). Fällt aus wässeriger Lösung durch Alkohol-Aether in Flocken heraus.

(β-a)-Dichinolyl $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH & CH=CH-C-N=CH\\ N=\dot{C}- & -\dot{C}-CH=\dot{C}H\end{matrix} = C_{18}H_{12}N$. Beim Erhitzen von β-(p)-Amidophenylchinolin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 auf 180° und beim Einleiten von Sauerstoff in ein auf 180° erhitztes Gemenge von salzsaurem Chinolin, Anilin und platinirtem Asbest (Weidel M. 8, 141). Grosse Tafeln. Schmp. 144°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether.

Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J + H_2O$ (Weidel M. 8, 142). Kleine Nadeln. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 231—232°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Sulfosäure $C_{18}H_{11}N_2.SO_3H$. Beim Erhitzen von Dichinolyl mit concentrirter H_2SO_4 auf 160—180° (Weidel M. 8, 143). Pulver. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser.

Oxydichinolyl $C_{18}H_{11}N_2.OH$. Beim Schmelzen von Dichinolylsulfosäure mit Kali (Weidel M. 8, 144). Krystallpulver. Schmp. 186—187°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol oder Benzol.

(β-Bz)-Dichinolyl $C_9H_6N.C_9H_6N = C_{18}H_{12}N_2$. Entsteht neben der bei 115° schmelzenden Verbindung beim Erhitzen von β-(m)-Amidophenylchinolin mit Glycerin, Nitrophenol und H_2SO_4 (Miller, Kinkelin Ber. 18, 1911). Kleine fettglänzende Tafeln. Schmp. 159°. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und Benzol.

Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$ (Miller, Kinkelin Ber. 18, 1913). Gelbe Nadeln. Schmp. 263°.

(β-Bz)-Dichinolyl $C_{18}H_{12}N_2$. Entsteht neben dem bei 159° schmelzenden Isomeren aus β-(m)-Amidophenylchinolin nach Skraup (Miller, Kinkelin Ber. 18, 1913). Gelbe Krystalle. Schmp. 115°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether, schwer in Ligroïn.

(δ-Bz)-Dichinolyl $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_9H_6N)=CH\\ N=\!=\!=CH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von ($\alpha$)-Amido-$\delta$-phenylchinolin $C_9H_6N.C_6H_4(NH_2)$ mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 auf 170—190° (Königs, Nef Ber. 20, 632). Grosse Krystalle. Schmp. 122°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether.

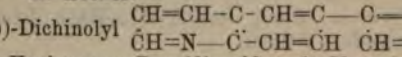
(δ-Bz)-Dichinolyl $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_9H_6N)=CH\\ N=\!=\!=CH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von ($\beta$)-Amido-$\delta$-phenylchinolin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 auf 170—190° (Königs, Nef Ber. 20, 634). Tafeln. Schmp. 116—117°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether.

p-Methoxydichinolyl $CH_3O.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\ N=\dot{C}.C_9H_6N\end{matrix}$. Beim Erhitzen von p-Methoxy-

δ-(m)-amidophenylchinolin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 entstehen zwei Isomere (Miller, Kinkelin Ber. 20, 1924).

α) Dünne Täfelchen. Schmp. 151°. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Das Jodmethylat $CH_3O.C_{18}H_{11}N_2.CH_3J$ bildet ein gelbes, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Krystallpulver.

β) Blättchen. Schmp. 120°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether.

(p-p)-Dichinolyl  $= C_{18}H_{12}N_2$. Beim Kochen von Benzidinsulfat mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Roser Ber. 17, 1817, 2767; Ostermayer, Henrichsen Ber. 17, 2444). Beim Kochen von salzsaurem Benzidin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (O. W. Fischer M. 5, 418) und (neben Benzidin) beim Kochen von Azobenzol, Glycerin und Vitriolöl (Claus, Stegelitz Ber. 17, 2830). Kleine Tafeln. Schmp. 178°. Destillirt unzersetzt. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Benzol, schwerer in Alkohol und Aether.

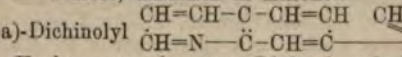
Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$. Aus Dichinolyl, Holzgeist und 1 Mol. CH_3J (Fischer M. 5, 422). Krystallinisch.

Dijodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.2CH_3J$. Beim Erhitzen von Dichinolyl mit überschüssigem Jodmethyl auf 100° (Roser Ber. 17, 1819; Fischer M. 5, 422; Ostermayer, Henrichsen Ber. 17, 2447). Hellgelbe Krystalle. Erweicht bei 280°, schmilzt oberhalb 290°. Das Sulfat $C_{18}H_{12}N_2(CH_3.HSO_4)_2 + 2H_2O$ entsteht beim Erhitzen von (p-p)-Dichinolyl mit Holzgeist und H_2SO_4 auf 180° (Ostermayer, Henrichsen). Bildet Nadeln.

Dijodäthylat $C_{18}H_{12}N_2.2C_2H_5J$ (Roser Ber. 17, 1819). Feine gelbe Nadeln. Schmilzt bei 270° unter Zersetzung.

Bromdichinolyl $C_{18}H_{11}N_2Br$. Beim Erhitzen der aus einer alkoholischen Lösung von (p-p)-Dichinolyl durch Brom ausfallenden Bromadditionsproducte mit Salzsäure auf 180—200° (Ostermayer, Henrichsen Ber. 17, 2448; Roser Ber. 17, 1818). Feine Nädelchen. Schmp. 150—155°. Leicht löslich in Alkohol.

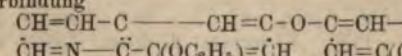
(p-p)-Dichinolyldisulfosäure $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$. Beim Erhitzen von Dichinolyl mit rauchender H_2SO_4 auf 190° (Roser Ber. 17, 1818). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Dieselbe Sulfosäure soll auch beim Erhitzen von Benzindindisulfosäure mit Glycerin, o-Nitrophenol und H_2SO_4 gebildet werden (Ostermayer, Henrichsen Ber. 17, 2449). Feine Blättchen oder Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

(m-a)-Dichinolyl  $=C_{18}H_{12}N_2$. Beim Kochen von salzsaurem Diphenin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (O. W. Fischer M. 6, 548; Ostermayer, Henrichsen Ber. 17, 2450). Blättchen. Schmp. 148°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol oder Benzol. Brom fällt aus der Lösung ein orangegelbes krystallinisches Tetrabromid $C_{18}H_{12}N_2.Br_4$.

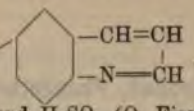
Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$ (Fischer M. 6, 552). Lange, gelbe, seideglänzende Nadeln. Erweicht bei 83°, schmilzt bei 126°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dibromdichinolyl $C_{18}H_{10}N_2Br_2$. Beim Erhitzen von (m-a)-Dichinolyl mit Brom und Wasser im Rohr (Fischer M. 6, 553). Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Dichinolyldisulfosäure $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$. Beim Erhitzen von (m-a)-Dichinolyl mit rauchender H_2SO_4 im Rohr auf 170—190° (Fischer M. 6, 554). Glänzende Tafeln. Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung  Beim Erhitzen von salzsaurem Diamidodihydrochinonteträthyläther mit Glycerin, o-Nitrophenol und H_2SO_4 (Colson Bull. 51, 169). Lange flache Nadeln. Schmp. 71,5°. Leicht löslich in Alkohol.

Dihydrodichinolin $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}.C_9H_{10}N}$. Aus β-Chlorchinolin und Tetrahydrochinolin (Friedländer, Weinberg Ber. 18, 1533). Krystalle. Schmp. 118°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol.

Flavochinolin $C_6H_4\langle^{C(CH_3)=CH}_{N=\dot{C}}$  . Beim Erhitzen von Flavanilin mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (O. Fischer Ber. 19, 1036). Krystalle. Schmp. 138°.

Jodmethylat $CH_3.C_{18}H_{11}N_2.CH_3J$. Gelbliche feine Nädelchen. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{19}H_{14}N_2$. Bildet sich neben Benzylmercaptan beim Erhitzen von Isochinolinroth mit alkoholischem Schwefelammonium auf 200° (Hofmann Ber. 20, 14). Goldglänzende Blättchen. Schmp. 231°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Benzol und Alkohol, leichter in CS_2 und Phenol.

α-Methoxy-oxymethyldichinolyl $CH_3O.C_6H_3\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}-C_9H_4N(OH)(CH_3)}$. Beim Behandeln von p-Methoxy-β-(m)-amidophenylchinolin $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}.C_6H_4.NH_2}$ mit Acetessigester und Erhitzen des Products entstehen 2 Isomere (Farbwerke Fr. Bayer & Co. D. R. P. 55009). Bei der Reduction bilden die Verbindungen Tetrahydroproducte, welche antipyretisch wirken.

α-γ)-Dichinaldyl $C_6H_4\langle^{CH=C\qquad\qquad C=CH}_{N=\dot{C}(CH_3)\ (CH_3)\dot{C}=N}\rangle C_6H_4 + 2H_2O$. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf die verdünnte wässerige Lösung von o-Amidobenzaldehyd und Acetonylaceton (Eliasberg, Friedländer Ber. 25, 1757). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 104—105°; verliert bei 105—110° das Krystallwasser und krystallisirt dann aus Benzol in verworrenen Nadeln vom Schmp. 144° aus. Löst sich in Mineralsäuren.

Dichinaldyl $\begin{matrix}CH=CH\\ \dot{C}(CH_3)=N\end{matrix}\rangle C_6H_3.C_6H_3\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}(CH_3)}$. Beim Erwärmen von Benzidin mit Paraldehyd und Salzsäure (Hinz Ann. 242, 326). Feine Nadeln. Schmp. 206—207°. Destillirt oberhalb 360°. Schwer löslich in Wasser, Aether und Ligroïn.

Dichinaldyl $C_{20}H_{16}N_2 + H_2O$ (?). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Chinaldin mit Schwefel (Miller, Seitz Ber. 21, 1828). Weisse Krystallnadeln. Schmp. 160—162°. Verliert bei 110° das Krystallwasser. Löslich in Alkohol.

Dihydrodilepidin (?) $C_{20}H_{18}N_2$. Beim Kochen von Lepidin mit 10% Natriumamalgam (Williams J. 1878, 891). Flüssig.

Tetramethyldichinolyl $\begin{matrix}CH=C(CH_3)\\ CH_3.\dot{C}=N\end{matrix}\rangle C_6H_3.C_6H_3\langle^{C(CH_3)=CH}_{N=\dot{C}.CH_3}$. Beim Erhitzen von Benzidin mit concentrirter HCl und Aceton (Schestopal Ber. 20, 2506). Perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 232°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol.

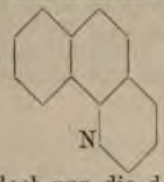
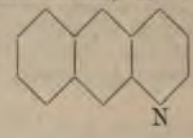
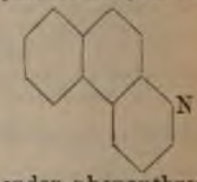
Jodmethylat $C_{22}H_{20}N_2.2CH_3J$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 270° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

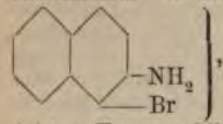
Jodäthylat $C_{22}H_{20}N_2.2C_2H_5J$. Gelbe flache Nadeln. Schmilzt bei 158° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Aether.

Anhangsweise sei hier die Verbindung $C_6H_4\langle^{CH_2}_{NH-CO}\rangle C\langle^{CH}_{CO-NH}\rangle C_6H_4$ er-

wähnt, welche beim Erwärmen von salzsaurem o-Dinitrodibenzylmalonsäureester mit $SnCl_2$ und HCl gebildet wird (Lellmann, Schleich Ber. 20, 441). Kleine Schuppen. Zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 350—360°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

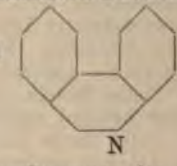
Naphtochinoline, Phenanthridine und Chrysidine.

In den Naphtochinolinen ist der Benzolkern der normalen Chinoline durch den Naphtalinring ersetzt. Die dem Chinolin entsprechende Stammform sollte drei isomere Formen bilden, die durch die Symbole ausgedrückt werden: I.  II.  und III. 

Es sind jedoch nur die den Formeln I und III entsprechenden phenanthrenartigen Isomeren erhalten worden, der anthracenartige Körper II konnte weder in freiem Zustand noch in seinen Derivaten dargestellt werden. Die Verbindung scheint nicht existenzfähig zu sein, da selbst aus Verbindungen des β-Naphtylamins, in denen die dem stickstoffbindenden β-Kohlenstoff benachbarte α-Stelle des Naphtalinkerns substituirt ist: (z. B. in ), unter Abspaltung des Substituenten Naphtochinoline der dritten Form gebildet werden.

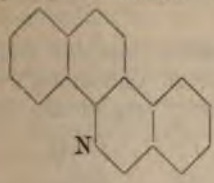
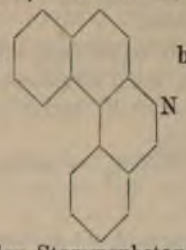
Die der ersten Formel entsprechende Verbindung wird als (α)-, die der dritten entsprechende als (β)-Naphtochinolin bezeichnet.

Die Bildung der (α)-Naphtochinoline aus α-Naphtylamin (welches dem eingreifenden Pyridinring nur eine Stelle (die benachbarte β-Stelle des Naphtalinkerns) offen lässt), die der (β)-Naphtochinoline bei den oben erwähnten unter Abspaltung von Substituenten verlaufenden Synthesen, endlich das Studium der Oxydationsproducte der Körper lassen über die angegebenen Constitutionen keinen Zweifel.

Phenanthridin ist nur in einer Grundform bekannt, von der sich auch die derzeit bekannten substituirten Phenanthridine ableiten. Die Verbindung entspricht dem Symbol  , stellt demnach ein Phenanthren dar, in dem eine Methenylgruppe des mittelständigen Benzolkerns durch Stickstoff ersetzt ist. Die Bildungsweise des Phenanthridins aus Benzylidenanilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_5$ (durch Abspaltung von Wasserstoff in pyrogener Reaction) und aus Phenanthren durch Ueberführung in o-Amido-

phenylbenzoësäure, Wasserabspaltung aus dem letzteren und Reduction lassen auch die Constitution dieses Körpers zweifellos erscheinen.

Ersetzt man in den Naphtochinolinen den Pyridinkern durch einen Chinolinrest, so entstehen die Chrysidine, die in den Formen:

α-Chrysidin  und β-Chrysidin  bekannt sind.

Von den Naptochinolinen sind die beiden Stammsubstanzen, Alkyl-, Phenyl-, Oxy- und Carboxylderivate und Hydroproducte bekannt.

Die Bildungsweisen der Naphtochinoline sind denen der normalen Chinoline ganz analog.

1. Mittelst der Skraup'schen Synthese gelangt man vom α-Naphtylamin und seinen Derivaten zu (α)-Naphtochinolinverbindungen, vom (β)-Naphtylamin zu Verbindungen der (β)-Naphtochinolinreihe.

Man erhitzt die Naphtylamine in bekannter Weise mit Glycerin und Schwefelsäure und fügt als oxydirendes Mittel Nitrobenzol oder Nitronaphtalin hinzu.

2. Die Döbner-Miller'sche Synthese führt zu Naphtochinolinen, deren Pyridinkern substituirt ist. α- und β-Naphtylamin liefern beim Erhitzen mit Paraldehyd und Salzsäure (α)- und (β)-Naphtochinaldin, ein Gemenge von Naphtylamin, Paraldehyd und Aceton giebt β-δ-Dimethyl-(α)-naphtochinolin $C_{10}H_6\begin{cases}C(CH_3)=CH\\ N=\!=\!=\dot{C}(CH)_3\end{cases}$, das auch aus Naphtylamin und Acetylaceton gebildet wird. Durch Erhitzen mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure werden die Naphtylamine in β-Phenyl-naphtocinchoninsäuren $C_{10}H_6\begin{cases}C(CO_2H)=CH\\ N=\!=\!=\dot{C}.C_6H_5\end{cases}$, mit Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure in β-Cinnamenylnaphtocinchoninsäuren $C_{10}H_6\begin{cases}C(CO_2H):CH\\ N=\!=\!=\dot{C}.CH:CH.C_6H_5\end{cases}$ übergeführt. Diese Säuren zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und Phenyl- resp. Cinnamenylnaphtochinoline. Die letzteren gehen bei der Oxydation in Dicarbonsäuren über.

3. Oxyderivate entstehen aus den Condensationsproducten des Acetessigesters mit den Naphtylaminen. Die Reaction verläuft wie bei den normalen Chinolinen. Die aus den Componenten bei 100° entstehenden Naphtylide gehen durch concentrirte Mineralsäuren in β-Oxy-δ-methylnaphtochinoline über, während die bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Naphtylamidocrotonsäureester beim Erhitzen auf 240° δ-Oxy-β-methylnaphtochinoline bilden:

$$CH_3.CO.CH_2.CONHC_{10}H_7 = C_{10}H_6\begin{cases}C(CH_3)=CH\\ N=\!=\!=\dot{C}.(OH)\end{cases} + H_2O,$$

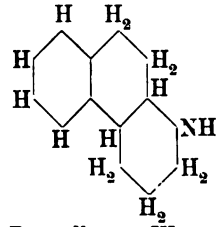
$$CH_3.C\begin{cases}N.C_{10}H_7\\CH_2.COOC_2H_5\end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases}C(OH)=CH\\N\quad\;\;=\dot{C}.CH_3\end{cases} + C_2H_5OH.$$

Carbonsäuren der Naphtochinoline sind auch aus Naphtochinaldin und den Cinnamenylnaphtochinolincarbonsäuren durch Oxydation mit MnO_4K erhalten worden.

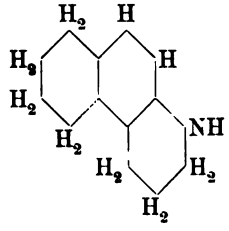
Einige Dihydronaphtochinoline entstehen aus den entsprechenden Naphtindolen beim Erhitzen mit Jodalkylen (vergl. Chinoline). β-γ-Dimethyl-(β)-naphtindol z. B. bildet γ-δ-Dimethyldihydro-(β)-naphtochinolin (?)

$$C_{10}H_6\begin{cases}C(CH_3)\\NH\end{cases}C(CH_3) + CH_3J = HJ + C_{10}H_6\begin{cases}C(CH_3)=C(CH_3)\\NH\text{———}\dot{C}H_2\end{cases}$$ (Trimethylverbindung?)

Die Mehrzahl der hydrirten Naphtochinoline wird indess durch Hydrirung der normalen Verbindungen erhalten. Letztere werden durch Einwirkung von Zinn und HCl in Tetrahydroderivate mit hydrirtem Pyridinkern, beim Auflösen von Natrium in der siedenden amylalkoholischen Lösung in Octohydroverbindungen übergeführt. In letzterem Falle entstehen aus den Verbindungen der β-Reihe (β-Naphtochinolin und β-Naphtochinaldin) je zwei verschieden hydrirte Körper neben einander; die alicyclischen, wie

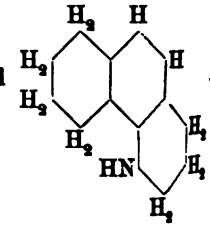


, in denen der Pyridinring und der mittelständige Benzolkern Wasserstoffatome addirt haben, und die aromatischen, wie



, in welchen die beiden endständigen Ringe hydrirt sind.

α-Naphtochinolin bildet nur ein Octohydrür der Formel



.

Die bisher bekannten Naphtochinolinverbindungen sind, mit Ausnahme des (α)-Naphtochinaldins feste krystallinische Körper. Die niederen Glieder destilliren unzersetzt, die höheren können nur unter theilweiser Zersetzung

destillirt oder sublimirt werden. Die einfachen Naphtochinoline zeigen, wie die normalen Chinoline, den chemischen Charakter tertiärer Basen. Sie bilden mit Säuren Salze, reagiren nicht mit Essigsäureanhydrid und salpetriger Säure, verbinden sich dagegen mit Alkyljodiden zu Jodalkylaten (vom β-Phenyl-(α)-naphtochinolin ist kein Jodmethylat erhalten worden). Die Salze des (α)- und (β)-Naptochinolins und der im Pyridinkern durch Alkyle substituirten Derivate derselben sind beständig, die der β-Phenylnaphtochinoline werden durch Wasser dissociirt. Platinchlorid fällt aus den Lösungen schwer lösliche Doppelverbindungen.

Eintretende Hydroxylgruppen verleihen den Naphtochinolinen den phenolartigen Charakter der Oxychinoline; neben denselben sind die basischen Eigenschaften der Verbindungen erhalten. Auch die Mono-Carbonsäuren der Naphtochinoline, die mit Basen wohlcharakterisirte Salze liefern, verbinden sich noch mit Mineralsäuren. Die entstehenden Salze werden aber leicht durch Wasser zersetzt.

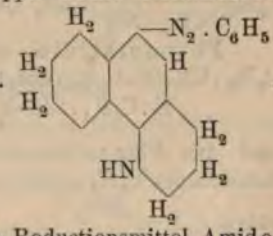
Aus den Dicarbonsäuren sind derartige Salze nicht mehr erhalten worden. Die β-δ-Dicarbonsäure des (β)-Naphtochinolins löst sich in concentrirten Säuren in der Kälte, die des (α)-Naphtochinolins nur in der Wärme; aus den Lösungen krystallisiren die freien Säuren heraus.

Der Methylrest des Naphtochinaldins verbindet sich mit Aldehyden zu Condensationsproducten. Aus (β)-Naphtochinaldin und Chloral entsteht z. B. die Verbindung: $C_{10}H_6\begin{matrix}CH=CH\\ N=\dot{C}\,.\,CH_2\,.\,CH(OH)\,.\,CCl_3\end{matrix}$.

Die hydrirten Naphtochinoline sind feste krystallinische Verbindungen, welche basischen Charakter besitzen und von Mineralsäuren in krystallinische, beständige Salze verwandelt werden. Die Imidgruppe des Pyridinkerns wird bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und salpetriger Säure durch den Acetylrest bezw. die Nitrosogruppe substituirt.

Die alicyclischen Octohydroverbindungen des (β)-Naphtochinolins und β-Naphtochinaldins besitzen stärker basische Eigenschaften, als die übrigen hydrirten Naphtochinoline. Sie ziehen an der Luft Kohlensäure an und bläuen Lakmuspapier. Die Bildung der Nitrosoverbindungen, welche sonst sehr leicht erfolgt, vollzieht sich bei ihnen erst in der Wärme.

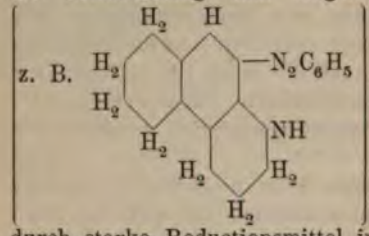
Die Hydroproducte des (α)-Naphtochinolins verbinden sich mit Diazobenzolchlorid und p-Diazobenzolsulfosäure zu Azokörpern, in denen die Azogruppe in Parastellung zu dem mit der Imidgruppe direct verbundenen C-Atome des mittelständigen Benzolkerns steht, z. B.



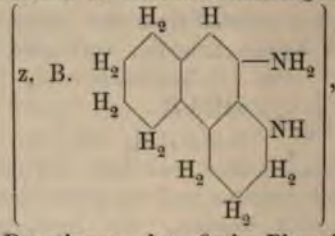
Aus diesen Verbindungen werden durch energische Reductionsmittel Amidoderivate erhalten, die alle typischen Reactionen der Para-Phenylendiamine zeigen.

Die Tetrahydro- und die alicyclischen Octohydroproducte der (β)-Naphto-

chinoline reagiren mit Diazobenzolchlorid unter Bildung von Diazoamidoverbindungen, wie $C_{10}H_6<^{CH_2—CH_2}_{N(N_2C_6H_5)}>CH_2$, welche beim Erwärmen mit Mineralsäuren wieder in die Componenten zerlegt werden. Die aromatischen Octohydroproducte derselben Reihe werden durch Diazobenzolchlorid in neutraler Lösung ebenfalls in Diazoamidoverbindungen übergeführt; in saurer Lösung dagegen tritt der Rest des Diazobenzolchlorids oder der Diazobenzolsulfosäure in den mittelständigen Benzolkern ein und zwar in die Orthostellung zum Angriffspunkt der Imidgruppe des Pyridinrings



z. B. . Die so entstehenden Azokörper gehen durch starke Reductionsmittel in Amidoverbindungen über



z. B. ,

welche die typischen Reactionen der Ortho-Phenylendiamine zeigen und z. B. beim Kochen mit Eisessig Imidazole bilden.

Die aromatischen Octohydronaphtochinoline der (α)- und (β)-Reihe besitzen reducirende Eigenschaften. In alkoholischer Lösung scheiden sie aus Silbernitrat und Platinchlorid die Metalle ab.

Von den Phenanthridinen ist Phenanthridin selbst, Oxyphenanthridin $C_6H_4\overline{CO-NH}C_6H_4$ oder $C_6H_4\overline{C(OH)=N}C_6H_4$, Dihydrophenanthridin $C_6H_4\overline{CH_2-NH}C_6H_4$ und p- und o-Methylphenanthridin bekannt.

Phenanthridin entsteht beim Destilliren von Benzylidenanilin $C_6H_5.CH=N.C_6H_5$ durch eine zu heller Rothgluth erhitzte Röhre:

$$H.C_6H_4.CH=N.C_6H_4.H = C_6H_4\overline{CH=N}C_6H_4 + H_2$$

und aus Phenanthrenchinon durch succesive Ueberführung in o-Phenylbenzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.COOH$ (durch Kalischmelze), o-Nitro-o-phenylbenzoësäure $C_6H_4<^{NO_2}_{C_6H_4}.COOH$ (durch Nitriren) und o-Amido-o-phenylbenzoësäure $C_6H_4<^{NH_2}_{C_6H_4}.COOH$ (durch Reduction). Die Amidosäure spaltet spontan Wasser ab und bildet Oxyphenanthridin, welches bei der Destillation

mit Zinkstaub in Phenanthridin übergeht (Pictet, Ankersmit Ber. 22, 3339; Ann. 266, 138 ff.).

Dihydrophenanthridin entsteht aus der Stammform bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure (P., A. Ann. 266, 151).

p- und o-Methylphenanthridin $C_6H_4 \overset{}{\underset{CH=N}{\diagdown\!\!\!\!\diagup}} C_6H_3(CH_3)$ bilden sich in pyrogener Synthese bei der Destillation von Benzyliden-o- und p-toluidin durch eine hellglühende Röhre (Pictet, Ehrlich Ann. 266, 157, 160).

Phenanthridin, o- und p-Methylphenanthridin sind weisse, krystallinische Körper, welche schwach basische Eigenschaften besitzen. Die Salze sind gelb gefärbt; ihre Lösungen zeigen grüne und blaue Fluorescenz; durch viel Wasser werden sie zersetzt.

Als tertiäre Basen vereinigen sich die Verbindungen mit Jodmethyl zu Ammoniumjodiden, welche durch Alkalien in krystallisirte, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether mit blauer Fluorescenz lösliche Basen übergeführt werden, die mit Säuren gelbe, in Lösung fluorescirende Salze bilden. Gegen Oxydationsmittel ist Phenanthridin sehr beständig.

Alle Phenanthridine sind reductionsfähig; das allein näher untersuchte Reductionsproduct des Phenanthridins, Dihydrophenanthridin bildet weisse Nadeln, die in Alkohol und Aether mit blauer Fluorescenz löslich sind. Die Lösungen in Säuren sind farblos. Die Verbindung ist eine secundäre Base, deren Salze sich mit Metallchloriden zu Doppelverbindungen vereinigen. Der Imidwasserstoff derselben ist durch die Nitroso- und die Acetylgruppe ersetzt worden. Durch Oxydationsmittel wird sie leicht wieder in Phenanthridin zurückverwandelt.

Von den Chrysidinen ist nur (α)- und (β)-Chrysidin bekannt. Ersteres entsteht aus Benzyliden-α-naphtylamin, letzteres aus Benzyliden-β-naphtylamin beim Destilliren durch hellglühende Röhren.

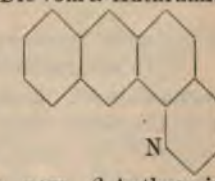
$$C_{10}H_7 . N{=}CH . C_6H_5 = C_{10}H_6 \underset{N=CH}{\diagdown\!\!\!\!\diagup} C_6H_4 + H_2 .$$

Die Verbindungen sind wie die Phenanthridine weisse krystallinische Körper von schwach basischem Charakter, deren Salze durch Wasser zersetzt werden und in Lösung nur bei Gegenwart von Säuren beständig sind.

Diese Lösungen sind gelb und zeigen blaugrüne Fluorescenz. Mit Metallchloriden entstehen Doppelsalze; mit Methyljodid Additionsproducte, welche in Ammoniumbasen umgewandelt werden können.

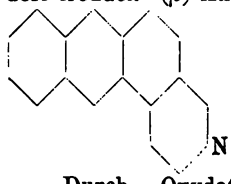
γ) Anthrachinoline, Pyrenolin.

Die Anthrachinoline sind den Chrysidinen isomer. Die vom α-Anthramin abgeleiteten (α-)Anthrachinoline sind der Formel



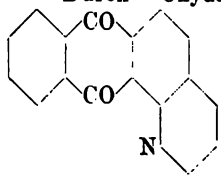
entsprechend zusammengesetzt. Die Constitution des vom β-Anthramin

derivirenden (β)-Anthrachinolins wird wahrscheinlich durch die Formel

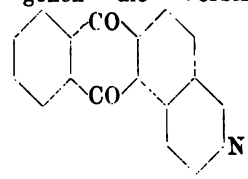


ausgedrückt.

Durch Oxydation gehen die Verbindungen in Chinonproducte

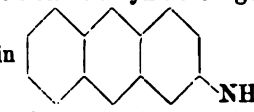


und



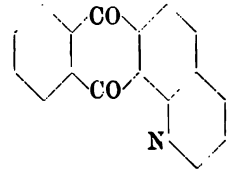
über.

Die Verbindungen werden nach den gewöhnlichen Chinolinsynthesen gewonnen. β-Anthrachinolin entsteht aus (β)-Anthramin

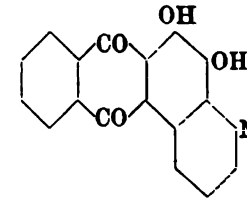


beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure; in gleicher Weise wird Flavopurpurinchinolin und Anthrapurpurinchinolin aus Amidoflavopurpurin und Amidopurpurin gewonnen. — Einige Verbindungen der Reihe werden auch aus Nitroanthrachinonen erhalten.

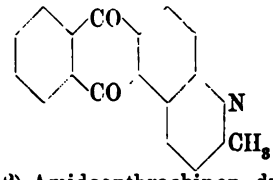
So bildet α-Nitroanthrachinon beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure die Verbindung



; β-Nitroalizarin bei derselben Behandlung Dioxyanthrachinonchinolin, Alizarinblau



(β)-Anthrachinonchinaldin

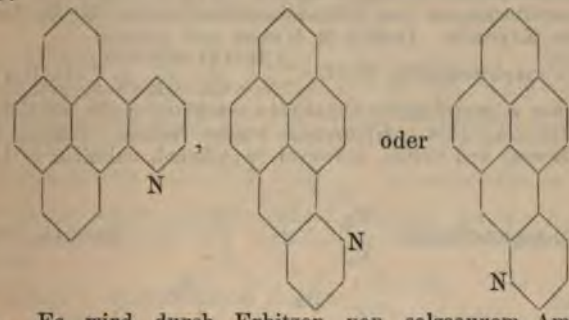


entsteht in Döbner-Miller'scher Synthese aus (β)-Amidoanthrachinon durch Paraldehyd und HCl.

(β)-Anthrachinolin (die α-Verbindung ist nicht bekannt) ist eine krystallinische, unzersetzt siedende, kräftige Base, die mit Säuren gelbe, krystallinische, beständige Salze bildet. Mit Alkyljodiden vereinigt sie sich bei 100° zu Jodalkylaten, die durch Silberoxyd in Ammoniumbasen umgewandelt werden. Anthrachinonchinolin (fest, krystallinisch, unzersetzt

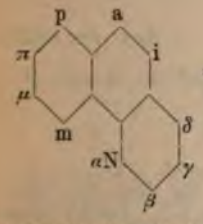
sublimirbar) besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Seine mit Mineralsäuren gebildeten Salze werden durch viel Wasser zerlegt. Das Pikrat und das Platinchloriddoppelsalz sind schwer löslich. —Alizarinblau, Flavopurpurinchinolin und Anthrapurpurinchinolin und ihre Sulfosäuren sind Farbstoffe, Alizarinblau vereinigt den Charakter eines Phenols mit dem einer schwachen Base. Es verbindet sich mit Basen und mit Säuren zu Salzen. Die mit Säuren gebildeten Salze sind wenig beständig und werden schon durch kaltes Wasser zerlegt. Die Hydroxylgruppen können durch Acetyl und Benzoylreste substituirt werden. Beim Erhitzen mit wässerigem NH_3 wird eine derselben durch den Amidrest verdrängt.

Pyrenolin $C_{19}H_{11}N$ leitet sich in gleicher Weise vom Pyren ab, wie Anthrachinolin vom Anthracen. Seine Constitution wird durch eins der Formelbilder:

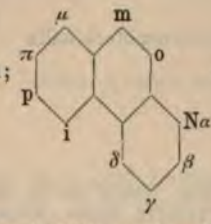


ausgedrückt. Es wird durch Erhitzen von salzsaurem Amidopyren mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhalten. Die Verbindung krystallisirt in goldgelben Schuppen, lösst sich in organischen Lösungsmitteln und in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz. Sie besitzt basische Eigenschaften, bildet beständige Salze und verbindet sich mit einem Molecül der Alkyljodide.

Naphtochinoline.



=(α)-Naphtochinolin;



=(β)-Naphtochinolin.

(α)-Naphtochinolin $C_{10}H_6{<}^{CH=CH}_{N=CH}$. Durch Erhitzen eines Gemenges von α-Nitronaphtalin, α-Naphtalidin, Glycerin und H_2SO_4 (Skraup M. 2, 165; Skraup, Cobentzl M. 4, 460), oder aus (α)-Naphtochinolin-β-γ-dicarbonsäure durch Destillation (Döbner, Peters Ber. 23, 1234). Lange, strahlig angeordnete Prismen. Schmp. 50° (52° Ber. 24, 2427). Sdp. 251° bei 747 mm. Fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Jodmethylat $C_{13}H_9N.CH_3J + 2H_2O$. Aus (α)-Naphtochinolin mit Methyljodid und Holzgeist bei 100° (Skraup, Cobentzl). Gelbliche Nadeln.

Tetrahydro-(α)-naphtochinolin $C_{13}H_{13}N$. Aus (α)-Naphtochinolin durch Sn und HCl (Bamberger, Stettenheimer Ber. 24, 2475). Weisse glänzende Blätter. Schmp. 46,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

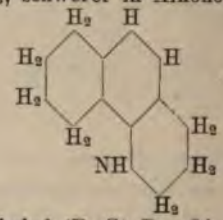
Nitrosoverbindung $C_{13}H_{12}N.NO$. Aus HCl-Tetrahydro-(α)-naphtochinolin durch $NaNO_2$ (B., St. Ber. 24, 2477). Gelbe, flache, glänzende Prismen. Schmp. 59,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

a-Amido-tetrahydro-(α)-naphtochinolin $NH_2.C_{10}H_5<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Aus der Phenylazoverbindung durch $SnCl_2$ und HCl (B., St. Ber. 24, 2479). Weisse, wenig beständige Flocken.

a-Phenylazo-tetrahydro-(α)-naphtochinolin $C_6H_5N_2.C_{10}H_5<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$. Aus Tetrahydro-($\alpha$)-naphtochinolin und Diazobenzolchlorid (B., St. Ber. 24, 2477). Rothe, bronzeglänzende, in Gruppen vereinigte Nadeln.

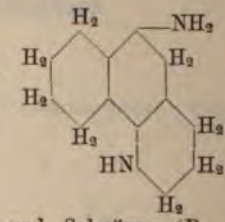
a-Sulfophenylazo-tetrahydro-(α)-naphtochinolin $C_{13}H_9N.N_2C_6H_4SO_3H$. Aus Tetrahydro-($\alpha$)-naphtochinolin und p-Diazobenzolsulfosäure (B., St. Ber. 24, 2478). Orangerothe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol.

Di-tetrahydro-(α)-naphtochinolin $C_{10}H_{10}<\begin{matrix}CH-CH-CH-CH\\N-CH-CH-N\end{matrix}>C_{10}H_{10}$ (?). Durch Behandeln von schwefelsaurem Octohydro-α-naphtochinolin mit Kaliumbichromat (B., St. Ber. 24, 2494). Glänzende weisse Nadeln. Schmp. 282°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

ar-Octohydro-(α)-naphtochinolin  . Aus (α)-Naphtochinolin durch Natrium und Amylalkohol (B., St. Ber. 24, 2484). Dicke Tafeln. Schmp. 47—48°. Siedet unter 37,5 mm bei 216°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser.

Nitrosoverbindung $C_{13}H_{16}N.NO$. Aus H_2SO_4-Octohydro-(α)-naphtochinolin durch $NaNO_2$ (B., St. Ber. 24, 2488). Nadeln oder Rosetten. Löslich in Alkohol.

Acetylverbindung $C_{13}H_{16}N.C_2H_3O$. Aus dem Octohydrür durch Essigsäureanhydrid (B., St.). Farblose Prismen. Schmp. 68—69°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

ar-Octohydro-a-amido-(α)-naphtochinolin  . Aus der Sulfobenzolazoverbindung durch $SnCl_2$ und Salzsäure (B., St. Ber. 24, 2491). Büschelförmig gruppirte, flache, weisse Prismen. Schmp. 97°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether, schwer in kaltem Ligroïn und Wasser.

ar-Octohydro-(α)-naphtochinolin-a-azobenzolsulfosäure

$$SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_9<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}.$$

Aus Octohydro-(α)-naphtochinolin und p-Diazobenzolsulfosäure (B., St. Ber. 24, 2490). Violettbraune bronzeglänzende Krystalle, oder feine glänzende Nädelchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. Farbstoff.

α-Methyl-octohydro-(α)-naphtochinolin $C_{10}H_{10}<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ N(CH_3)-\dot{C}H_2\end{matrix}$. Aus Octohydro-(α)-naphtochinolin durch Jodmethyl (B., St. Ber. 24, 2489). Perlmutterglänzende dünne Blätter. Schmp. 37—38°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

(α)-Naphtochinaldin $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH=CH\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Aus α-Naphtylamin, Paraldehyd und HCl (Döbner, Miller Ber. 17, 1711). Flüssig. Siedet oberhalb 300°.

β-δ-Dimethyl-(α)-naphtochinolin $C_{10}H_6<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Durch Einwirkung von HCl auf ein Gemenge von α-Naphtylamin, Paraldehyd und Aceton (Reed, J. pr. (2) 35, 312), und aus α-Naphtylamin und Acetylaceton (Combes, Compt. rend. 106, 1536). Dicke Nadeln. Schmp. 43—44°. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und siedendem Ligroïn.

Amido-methyl-äthyl-(α)-naphtochinolin $C_{16}H_{16}N_2$. Durch Kochen von α-Propionyl-propionitril mit α-Naphtylamin (Hanriot, Bouveault Bull. (3) 1, 552). Krystalle (aus Alkohol). Schmp. 70°. Sdp. 425—430°.

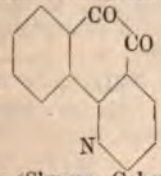
β-Cinnamenyl-(α)-naphtochinolin $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH=CH\\ N=\dot{C}.CH=CHC_6H_5\end{matrix}$. Durch Destillation von β-Cinnamenyl-(α)-naphtocinchoninsäure für sich oder mit Natronkalk (Döbner, Peters Ber 23, 1233). Hellgelbe, concentrisch gruppirte Nadeln. Schmp. 104°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

β-Phenyl-(α)-naphtochinolin $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH=CH\\ N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Durch Destillation von β-Phenyl-(α)-naphtocinchoninsäure mit Natronkalk (Döbner, Kuntze Ann. 249, 115). Hellgelbe Nadeln. Schmp. 68°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetrahydro-β-phenyl-(α)-naphtochinolin $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-CH.C_6H_5\end{matrix}$. Aus β-Phenyl-(α)-naphtochinolin durch Natrium und Alkohol (Döbner, Kuntze Ann. 249, 127). Zäher Syrup. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Aether, und heissem Alkohol.

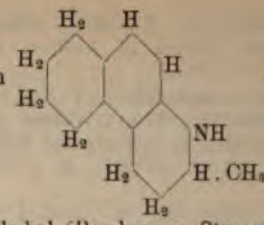
δ-Methyl-β-oxy-(α)-naphtochinolin $C_{10}H_6<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ N=\dot{C}.OH\end{matrix}$. Aus α-Naphtylamin und Acetessigester und Behandeln des Products mit concentrirter HCl (Knorr Ber. 17, 545). Nadeln. Schmp. 292°.

δ-Oxy-(α)-naphtochinaldin $C_{10}H_6<\begin{matrix}C(OH)=CH\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Aus α-Naphtylamidocrotonsäure-ester durch Erhitzen auf 240° (Conrad, Limpach Ber. 21, 531). Nadeln. Schmilzt nicht bei 300° (C. L.). Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

(α)-Naphtochinolinchinon 

. Durch Kochen von (α)-Naphtochinolin mit CrO_3 in Eisessig (Skraup, Cobentzl M. 4, 461). Dunkelorangegelbe Nadeln. Schmilzt bei 205—207° unter Zersetzung. Destillirt nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in verdünnten Mineralsäuren.

β-Cinnamenyl-(α)-naphtocinchoninsäure $C_{10}H_6<\begin{matrix}C(CO_2H)=CH\\ N=\dot{C}.CH=CHC_6H_5\end{matrix}$. Aus α-Naphtylamin, Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure (Döbner, Peters Ber. 23, 1231). Gelbe, feine Nadeln. Schmilzt bei 256° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Al-

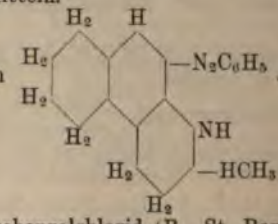
ar-Octohydro-(β)-naphtochinaldin  . Aus (β)-Naphtochinaldin durch Natrium und Amylalkohol (Bamberger, Strasser Ber. 24, 2663). Blättchen. Schmp. 75°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Nitrosoverbindung $C_{14}H_{18}N.NO$. Gelbe Nadeln. Schmp. 86°. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und heissem Alkohol.

Acetylverbindung $C_{14}H_{18}N.C_2H_3O$. Nadeln. Schmp. 42°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

Diazoamido-ar-octohydro-(β)-naphtochinaldin $C_{10}H_{10}\begin{cases}N(N_2.C_6H_5)—CH.CH_3\\ CH_2——CH_2\end{cases}$.

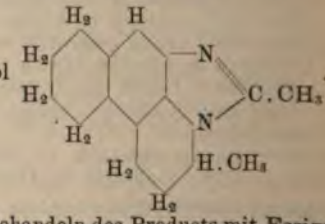
Aus ar-Octohydro-(β)-naphtochinaldin, Diazobenzolchlorid und Natriumacetat (Bamberger, Strasser Ber. 24, 2664). Dicke gelbe Prismen. Schmp. 97,5—98°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

o-Phenylazo-ar-octohydro-(β)-naphtochinaldin  . Aus ar-Octohydro-(β)-naphtochinaldin und Diazobenzolchlorid (B., St. Ber. 24, 2666). Rothe Prismen. Löslich in Aether, Eisessig, $CHCl_3$ und kochendem Alkohol. Unlöslich in Wasser. Farbstoff.

o-(m)-Sulfophenylazo-ar-octohydro-(β)-naphtochinaldin

$$SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_9\begin{cases}NH—CH.CH_3\\ CH_2—CH_2\end{cases}.$$

Aus ar-Octohydro-(β)-naphtochinaldin und m-Diazobenzolsulfosäure (B., St. Ber. 24, 2667). Grünschwarzes Pulver. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

o-Amido-ar-octohydro-(β)-naphtochinaldimidazol  . Aus der Sulfoverbindung durch Reduction und Behandeln des Products mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B., St. Ber. 24, 2668). Das HCl-Salz krystallisirt in Prismen, die bei 262° unter Zersetzung schmelzen.

δ-Methyl-(β)-naphtochinolin $C_{10}H_6\begin{cases}C(CH_3)=CH\\ N=\!=\!=CH\end{cases}$. Aus β-Naphtylamin durch Methylal, Aceton und HCl neben Naphtakridin und der Base $C_{24}C_{20}N_2$ (Reed J. pr. (2) 35, 316). Nadeln. Schmp. 112°. Löslich in Aether.

Methylamidonaphtylhydronaphtochinolin

$$C_{24}H_{20}N_2 = C_{10}H_6\begin{cases}C(CH_3)=CH\\ NH——CH.C_{10}H_6.NH_2\,(?)\end{cases}.$$

Entsteht neben der vorstehenden Verbindung (Reed J. pr. (2) 35, 317).

Kurze, gekreuzte Prismen. Schmp. 202—203°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Aether.

Jodäthylat $C_{24}H_{20}N_2 . 2C_2H_5J$. Nadeln.

Methylnaphtochinolin $C_{14}H_{11}N$. Durch Glühen von (β)-Naphto-γ-oxychinaldin $C_{14}H_{10}N . OH$ mit Zinkstaub (Knorr Ber. 17, 544). Krystalle. Schmp. 91 bis 92°. Destillirt unzersetzt. Die sauren Lösungen zeigen intensive Fluorescenz.

β-δ-Dimethyl-(β)-naphtochinolin $C_{10}H_6\langle^{C(CH_3)=CH}_{N=\!=\!=\dot{C}.CH_3}$. Aus β-Naphtylamin, Paraldehyd, Aceton und HCl (Reed J. pr. (2) 35, 299). Breite Nadeln. Schmp. 126—127°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 300°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$.

Jodmethylat $C_{15}H_{13}N . CH_3J$. Bräunliche Nadeln.

Sulfosäure $C_{15}H_{13}N . SO_3 + 1^1/_2H_2O$. Aus β-δ-Dimethyl-(β)-naphtochinolin durch rauchende H_2SO_4 (Reed J. pr. (2) 35, 306). Kleine Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Disulfonsäure $C_{15}H_{13}N . S_2O_6 + 4^1/_2\ H_2O$. Durch Erhitzen von β-δ-Dimethyl-(β)-naphtochinolin mit rauchender H_2SO_4. Feine Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Isomere Verbindung $C_{10}H_6\langle^{C(CH_3)=CH}_{N=\!=\!=\dot{C}.CH_3}$. Aus β-Naphtylamin durch Erwärmen mit Acetylaceton und Schwefelsäure (Combes Compt. rend. 106, 1536). Schmp. 66—67°. Destillirt bei 380°.

γ-δ-Dimethyldihydro-(β)-naphtochinolin $C_{10}H_6\langle^{C(CH_3)=C(CH_3)}_{N=\!=\!=H\dot{C}H_2}$ (?). Durch Erhitzen von β-γ-Dimethyl-(β)-naphtindol mit CH_3J auf 100° (E. Fischer, Steche Ann. 242, 364). Das HJ-Salz bildet Nadeln.

β-Cinnamenyl-(β)-naphtochinolin $C_{10}H_6\langle^{CH=CH}_{N=\!=\dot{C}.CH=CH.C_6H_5}$. Durch Destillation der β-Cinnamenyl-(β)-naphtocinchoninsäure für sich oder mit Natronkalk (Döbner, Peters Ber. 23, 1329). Weisse Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 175°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Mineralsäuren, leicht in Eisessig.

β-Phenyl-(β)-naphtochinolin $C_{10}H_6\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}.C_6H_5}$. Durch Destillation der β-Phenyl-(β)-naphtocinchoninsäure mit Natronkalk (Döbner, Kuntze Ann. 249, 133). Nadeln. Schmp. 188°. Sublimirt in Nadeln.

Jodmethylat. Orangegelbe Blättchen. Schmp. 232°.

Oxy-(β)-naphtochinolin $OH . C_{10}H_5\langle^{CH=CH}_{N=\dot{C}H}$. Durch Schmelzen von ($\beta$)-Naphtochinolinsulfosäure mit Kali (Gentil Ber. 18, 202). Schmilzt nicht bei 250°. Sublimirt unter teilweiser Zersetzung.

δ-Oxy-(β)-naphtochinaldin $C_{10}H_6\langle^{C(OH)=CH}_{N=\!=\!=\dot{C}.CH_3}$. Durch Erhitzen von β-Naphtylamidocrotonsäureester (aus Acetessigester und β-Naphtylamin) auf 240° (Conrad, Limpach Ber. 21, 532). Prismen. Schmilzt nicht bei 300°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

δ-Methyl-β-oxy-(β)naphtochinolin $C_{10}H_6\langle^{C(CH_3)=CH}_{N=\!=\!=\dot{C}(OH)}$. Aus β-Naphtylamin und Acetessigsäureester und Erhitzen des Products mit concentrirter HCl (Knorr Ber. 17, 543). Prismen. Schmp. 280°.

Trichloroxyäthyliden-(β)-naphtochinaldin $C_{13}H_8N . CH_2 . CH(OH) . CCl_3$. Durch Erhitzen von ($\beta$)-Naphtochinaldin mit Chloral auf 100° (Seitz Ber. 22, 266). Rhomben. Schmp. 185°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

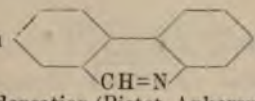
Oxydimethyl-(β)-naphtochinolinsulfosäure $C_{15}H_{11}N(OH)(SO_3H) + 1^1/_2H_2O$. Durch Erhitzen von Dimethylnaphtochinolindisulfosäure mit KHO und Wasser (Reed J. pr. (2) 35, 310). Kleine Nadeln. Zersetzt sich ohne zu schmelzen.

(β)-Naphtochinolin-β-carbonsäure $C_{10}H_6\langle^{CH=CH}_{N\quad C.CO_2H}$. Durch Oxydation von (β)-Naphtochinaldin mit MnO_4K und H_2SO_4 (Seitz Ber. 22, 261). Mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 187°.

β-Cinnamenyl-(β)-naphtocinchoninsäure $C_{10}H_6\langle^{C(CO_2H)=CH}_{N=\!=\!=\dot{C}.CH=CHC_6H_5}$. Aus β-Naphtylamin, Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure (Döbner, Peters Ber. 23, 1238). Gelbe, glänzende Nadeln. Schmp. 305°. Unlöslich in Wasser, Aether, kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Eisessig und heissem Alkohol.

β-Phenyl-(β)-naphtocinchoninsäure $C_{10}H_6\langle^{C(CO_2H)=CH}_{N=\!=\!=\dot{C}.C_6H_5}$. Aus β-Naphtylamin Benzaldehyd und Brenztraubensäure (Döbner Ann. 249, 129). Citronengelbe Nadeln. Schmilzt bei 296° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

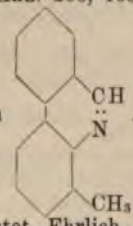
(β)-Naphtochinolin-β-δ-dicarbonsäure $C_{10}H_6\langle^{C(CO_2H)=CH}_{N=\!=\!=\dot{C}(CO_2H)}$. Durch Oxydation von β-Cinnamenyl-(β)-naphtocinchoninsäure mit MnO_4K (Döbner, Peters Ber. 23, 1240). Feine, hellgelbe Nadeln. Schmp. 288°. Schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol und Benzol, löslich in Eisessig und keissem Alkohol.

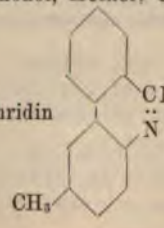
Phenanthridin  $= C_{13}H_9N$. Aus Benzylidenanilin durch pyrogene Condensation (Pictet, Ankersmit Ber. 22, 3340) und aus o-Phenylbenzoësäure (P., A. Ann. 266, 142 ff.). Lange weisse Nadeln Schmp. 104°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2.

Methylhydroxyd $C_{13}H_9N.CH_3.OH$. Aus dem Jodmethylat durch Natronlauge (Pictet, Ankersmit Ann. 266, 149). Feine weisse Nadeln. Schmp. 109°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Dihydrophenanthridin $\begin{matrix}C_6H_4-CH_2\\ C_6H_4-NH\end{matrix}$. Aus Phenanthridin durch Sn und HCl (Pictet, Ankersmit Ann. 266, 151). Feine weisse Nädelchen Schmp. 90°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

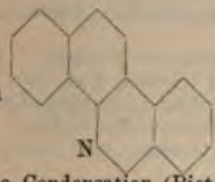
Acetylverbindung $C_{13}H_{10}N.C_2H_3O$. Aus Dihydrophenanthridin und Essigsäureanhydrid bei 200° (P., A. Ann. 266, 153). Farblose Prismen. Schmp. 108°.

o-Methylphenanthridin  . Aus Benzyliden-o-toluidin durch pyrogene Condensation (Pictet, Ehrlich Ann. 266, 160). Krystalle. Schmp. 70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Unlöslich in Wasser.

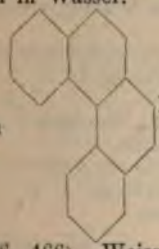
p-Methylphenanthridin  . Aus Benzyliden-p-toluidin (Pictet, Ehrlich

Ann. 266, 157). Lange weisse Nadeln. Schmp. 131°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, wenig löslich in Wasser.

Oxyphenanthridin $\begin{matrix}C_6H_4-CO\\C_6H_4-NH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}C_6H_4-C(OH)\\C_6H_4-N\end{matrix}$. Aus o-Nitrophenylbenzoësäure durch Zinkstaub und NH_3 (Pictet, Ankersmit Ann. 266, 144). Kleine farblose Nadeln. Schmilzt oberhalb 290° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Mineralsäuren und Alkalien; löslich in Alkohol.

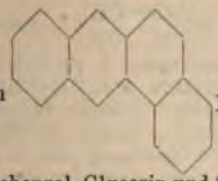
(α)-Chrysidin  $= C_{17}H_{11}N$. Aus Benzyliden-α-naphtylamin durch

pyrogene Condensation (Pictet, Ehrlich Ann. 266, 163). Lange weisse Nadeln. Schmp. 108°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

(β)-Chrysidin  . Aus Benzyliden-β-naphtylamin (Pictet, Ehrlich

Ann. 266, 166). Weisse Nadeln. Schmp. 131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Anthrachinoline.

(β)-Anthrachinolin  . Durch Erhitzen eines Gemenges von An-

thramin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure auf 170° (Graebe Ber. 17, 170), durch Erhitzen von Alizarinblau mit Zinkstaub (Graebe Ann. 201, 344). Farblose Blättchen oder Tafeln. Schmp. 170°. Sdp. 446°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Jodäthylat $C_{17}H_{11}N.C_2H_5J$. Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

(α)-Anthrachinonchinolin $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_2\begin{matrix}CH=CH\\N=CH\end{matrix}$. Aus α-Nitroanthrachinon, Glycerin und Schwefelsäure (Majert D. R. P. No. 26197). Gelber Farbstoff.

(β)-Anthrachinonchinolin $C_{17}H_9O_2N$. Aus (β)-Anthrachinolin durch CrO_3 in Eisessiglösung (Graebe Ann. 201, 349). Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmp. 158°. Sublimirt. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

(β)-Anthrachinonchinaldin $C_{17}H_9O_2N.CH_3$. Aus β-Amidoanthrachinon und β-Amidoanthrachinonsulfosäure durch Paraldehyd und HCl (Majert Ber. 17 Ref. 91). Gelber Farbstoff.

Alizarinblau, Dioxyanthrachinonchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6(OH)_2<\begin{matrix}CH{=}CH\\N{=}CH\end{matrix}$. Aus β-Nitroalizarin, Glycerin und Schwefelsäure (Prud'homme Bull. 28, 62; Graebe Ann. 201, 333; Auerbach Chem. Soc. 35, 800; Hopp J. 1878, 1190; Busch, Bindschedler J. 1878, 1191). Bräunlich violette Nadeln. Schmp. 270°. Sublimirt in Nadeln, bildet orangerothe Dämpfe. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in heissem Benzol. In Ammoniak und Aetzalkalien mit blauer Farbe löslich. Farbstoff.

Diacetat $C_{17}H_7(C_2H_3O)_2NO_4$. Orangefarbene Nadeln. Schmp. 224,5°. Wird beim Erhitzen mit Alkohol oder Eisessig theilweis zersetzt (Auerbach Chem. Soc. 35, 800).

Dibenzoat $C_{17}H_7(C_7H_5O)_2NO_4$. Rothe grünglänzende Prismen. Schmp. 244°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol (Graebe Ann. 201, 333 ff.).

Alizarinblauamid $C_{17}H_7NO_2(OH)(NH_2)$. Durch Erhitzen von Alizarinblau mit wässerigem Ammoniak auf 200° (Graebe ibid.). Dunkelblaue Nadeln. Schmp. 255°. Schwer löslich in kaltem Benzol, wenig in Aether, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Lösliches Alizarinblau „S." $C_{17}H_9NO_4.2NaHSO_3$. Durch Einwirkung von Natriumbisulfitlösung auf Alizarinblau (Brunck, Graebe Ber. 15, 1783). Rothbraunes mikrokrystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt

Flavopurpurinchinolin aus Amidoflavopurpurin, Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning D. R. P. No. 54 624). Farbstoff.

Anthrapurpurinchinolin. Aus Amidopurpurin, Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (Farbwerke v. M., L. und Br.). Färbt bläulich.

Monooxyalizarinblau $C_{17}H_8NO_4(OH)$. Beim Erhitzen von Alizarinblaugrün mit concentrirter HCl auf 160—170° (Schmidt, Gattermann J. pr. (2) 44, 106). Kupferglänzende Blättchen. Löslich in Nitrobenzol.

Alizarinblaugrün $C_{17}H_7NO_4<\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}$. Beim Behandeln von Alizarinblau mit zehn Theilen rauchender H_2SO_4 und weiterem Erhitzen mit der doppelten Menge H_2SO_4 (66° Bé) (Schmidt, Gattermann J. pr. (2) 44, 105).

Alizaringrün $C_{17}H_7NO_7<\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}$. Beim 6stündigen Erhitzen von Alizarinblaugrün mit 10 Theilen Schwefelsäuremonohydrat (S., G. S. 107). Feine, grauviolette, seidenglänzende Nädelchen.

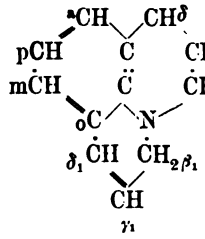
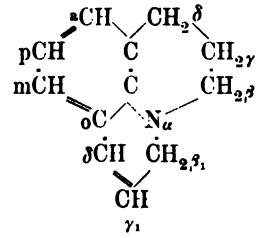
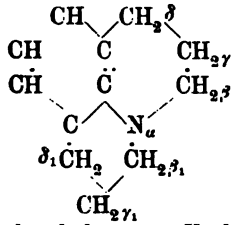
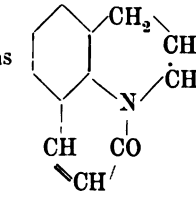
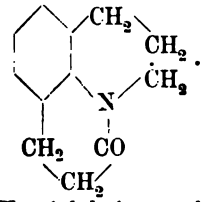
Dioxyalizarinblau $(OH)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6(OH)_2<\begin{matrix}CH{=}CH\\N{=}CH\end{matrix}$. Aus Amidotetraoxyanthrachinon nach Skraup (Schmidt, Gattermann J. pr. (2) 44, 103) und beim Erhitzen von Alizaringrün mit Schwefelsäure auf 200—210° (S. 109). Krystallisirt aus Nitrobenzol in blauen Nadeln. Dämpfe veilchenblau. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in concentrirter H_2SO_4.

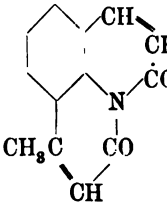
Trioxyalizarinblau $C_{17}H_6NO_4(OH)_3$. Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau bei 30—40° und Behandeln des Products mit Natronlauge (Schmidt, Gattermann J. pr. (2) 44, 104). Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in dunkelblauen Nadeln. Löslich in Nitrobenzol und concentrirter H_2SO_4.

Isomeres Trioxyalizarinblau $C_{17}H_6NO_4(OH)_3$. Beim Erhitzen von Alizarinblaugrün mit H_2SO_4 (66° Bé.) bei 200—210° (S., G. J. pr. (2) 44, 109).

Pyrenolin $C_{19}H_{11}N$. Durch Kochen von HCl-Amidopyren mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (Jahoda M. 8, 443). Goldgelbe, glänzende Schuppen. Schmp. 152 bis 153°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

δ) Julole.

Als Julole bezeichnet Reissert Verbindungen, die sich von der hypothetischen Stammform  dem Julol ableiten. — 2 und 4 additionell hinzutretende Wasserstoffatome bilden die Reductionsproducte dieser Verbindung Julolin  und Julolidin  . Die CH_2-Gruppe der β_1-Stellung ist in einer Reihe der bekannten Verbindungen durch die Ketogruppe CO vertreten. Die entstehenden Producte sind Abkömmlinge des β_1-Ketojulolins  und β_1-Ketojulolidins  .

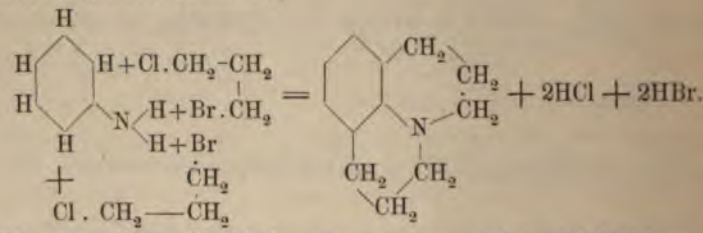
Im δ_1-Methyl-β_1-Ketojulol ist auch die β-Stelle des zweiten stickstoffhaltigen Ringes in die Ketogruppe übergeführt worden. Die erhaltene Verbindung, Diketomethyljulol ist der Formel  entsprechend zusammengesetzt.

Von den erwähnten Stammformen, Julol, Julolin und Julolidin ist nur die letzte bekannt. Derivate derselben sind p-Methyl, δ-Methyl, β_1-Oxy-δ_1-methyljulolin und p-Methoxyjulolidin. Die übrigen bekannten Verbindungen sind sämmtlich Ketoderivate. Vom Julol leitet sich β-β_1-Diketo-δ_1-dimethyljulol ab, vom Julolin β_1-Keto-δ_1-methyljolulin, β_1-Keto-γ_1-äthyl-δ_1-methyljulolin und β_1-Keto-δ_1-oxyjulolin (in welchem das Wasserstoffatom der δ_1-CH-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt ist) und eine Reihe von Derivaten dieser Körper, vom Julolidin das β_1-Keto-δ_1-methyljulolidin und eine Anzahl wenig charakterisirter Additionsproducte der eben erwähnten Juloline.

Unter den Reductionsproducten des β_1-Keto-δ_1-methyljulolins ist endlich eine Verbindung aufgefunden worden, welche vermuthlich durch Vereinigung zweier Molecüle β_1-Keto-δ_1-methyljulolidin unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entstanden ist. Ihre empirische Formel ist $(C_{13}H_{14}NO)_2$.

Einige Basen der Julolidinreihe entstehen synthetisch aus den entsprechenden primären oder secundären aromatischen Basen beim Kochen mit Trimethylenchlorbromid.

Julolidin entsteht so aus Anilin, Formanilid oder Tetrahydrochinolin, p-Methyljulolidin aus Formo-p-toluidin, p-Methoxyjulolidin aus Thallin (p-Methoxytetrahydrochinolin). Die Umsetzung vollzieht sich im einfachsten Fall nach folgender Gleichung:



Die formylirten Verbindungen reagiren unter gleichzeitiger Bildung von Amidinen. Beispielsweise entsteht aus Formanilid und Trimethylenchlorbromid neben Julolidin Diphenylmethenylamidin $C_6H_5N : CH . NHC_6H_5$.

Die Bildung der Verbindungen erfordert längeres Kochen der Componentenmischung. Nach Beendigung der Einwirkung hört die im Laufe der Reaction eintretende Halogenwasserstoffentwickelung auf und das Product bildet beim Abkühlen eine vollständig erstarrte Masse. Die Dauer der Einwirkung schwankt zwischen 3 und 16 Stunden.

Julolidin und δ-Methyljulolidin sind auch durch energische Reduction der entsprechenden Ketoverbindungen erhalten worden.

Die letztere Verbindung entsteht so, wenn überschüssiges metallisches Natrium in die siedende alkoholische Lösung von β_1-Keto-δ_1-methyljulolin allmälig eingetragen wird; Julolidin wird in ähnlicher Weise aus β_1-Keto-δ_1-oxyjulolin gewonnen.

Ketoverbindungen entstehen aus Tetrahydrochinolin und Acetessigester, Aethylacetessigester oder Malonsäure.

Die secundäre Base vereinigt sich mit den genannten Ketonsäureestern beim mehrstündigen Kochen zu Tetrahydrochinoliden der letzteren.

Von diesen primären Condensationsproducten, welche nicht in analysen-

reinem Zustande erhalten werden konnten, gehen die mit Acetessigester und Aethylacetessigester gebildeten durch die Einwirkung von kalter concentrirter H_2SO_4, das aus Malonester gewonnene bereits beim weiteren Erhitzen in Ketojuloline über.

Die Reaction verläuft für die Producte aus Acetessigester und Malonester wahrscheinlich nach den folgenden Gleichungen:

$$C_9H_{10}NH + CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 = C_9H_{10}N.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_2H_5OH$$

$$C_9H_{10}N.CO.CH_2.CO.CH_3 = C_9H_9\begin{matrix}N\text{———}CO\\ C(CH_3)=CH\end{matrix} + H_2O$$

$$C_9H_{10}NH + CH_2\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CO_2C_2H_5\end{matrix} = C_2H_5OH + CH_2\begin{matrix}CO.NC_9H_{10}\\ CO_2.C_2H_5\end{matrix} =$$

$$C_2H_5OH + C_9H_9\begin{matrix}N\text{———}CO\\ C(OH)=CH\end{matrix}.$$

(Reissert Ber. 24, 845; 25, 108; Kaiser, Reissert Ber. 25, 1190; Pinkus Ber. 25, 2801).

Julolidin bildet eine farblose, niedrig schmelzende Krystallmasse, p- und δ_1-Methyljulolidin, sowie p-Methoxyjulolidin sind flüssig. Die Verbindungen destilliren unter geringer Zersetzung, riechen stechend oder alkaloïdartig und ätzen die Schleimhäute der Zunge. Sie besitzen schwach basischen Charakter und lösen sich in Säuren zu Salzen, die indess wenig beständig sind und durch Wasser theilweise zersetzt werden.

HNO_3, Eisenchlorid und ähnliche schwächere Oxydationsmittel rufen in den kalten Lösungen der Basen oder ihrer Salze blutrothe Färbungen hervor. Stärker oxydirende Agentien zerstören die Verbindungen.

Salzsäure lässt die Körper selbst bei Temperaturen oberhalb 200° unverändert.

Aus Julolidin ist ein Jodmethylat erhalten worden, welches durch KHO nicht verändert wird. — Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor reagirt die Base bei 210° unter Bildung eines schierlingsartig riechenden Products.

β_1-Ketomethyljulolin, β_1-Keto-γ_1-äthylmethyljulolin und δ_1-Oxy-β_1-Ketojulolin sind feste, krystallinische, toxisch wirkende Verbindungen. Sie besitzen schwach basischen Charakter und lösen sich in concentrirten Mineralsäuren zu Salzen, welche durch Wasser zersetzt werden. Mit Platinchlorid werden Doppelsalze gebildet. δ^1-Oxy-β_1-Ketojulolin vereinigt mit diesen basischen ausgesprochene saure Eigenschaften. Es löst sich in ätzenden und in kohlensauren Alkalien zu Salzen, die in trockenem Zustand haltbar, in wässeriger Lösung aber wenig beständig sind. — β_1-Keto-δ_1-methyljulolin bildet, wenn seine benzolische Lösung mit etwa 2 Atomen Brom in Benzol versetzt wird, ein wenig beständiges vom Julolidin derivirendes Dibromadditionsproduct, aus dem beim Kochen mit Wasser β_1-Keto-γ_1-brom-δ_1-methyljulolin entsteht, das auch durch directes Kochen von Ketomethyljulolin mit Bromwasser erhalten werden kann. Ketomethyläthyljulolin bildet bei gleicher Behandlung ein ähnliches Product. Mit Salpeter-Schwefelsäure entstehen Nitroproducte. Erhitzt man Ketomethyljulolin mit MnO_4K und Schwefelsäure, so entstehen β-Oxylepidin-o-carbonsäure $CO_2H.C_6H_3\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ N\text{———}C(OH)\end{matrix}$ und β-β_1-Diketomethyljulol.

Die Diketoverbindung hat schwach basische Eigenschaften, löst sich in concentrirten Mineralsäuren und wird aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt.

Natriumamalgam und Essigsäure verwandeln Ketomethyljulolin in β_1-Keto-δ_1-methyljulolidin $C_{13}H_{15}NO$ und Bis-β_1-Keto-δ_1-methyljulolidyl $(C_{13}H_{14}NO)_2$. — Natriumamalgam und Alkohol bildet β_1-Oxy-δ_1-methyljulolin, eine niedrig schmelzende Krystallmasse, die in concentrirten Mineralsäuren löslich ist, durch Wasser aus diesen Lösungen gefällt wird und im Gegensatz zu der δ_1-Oxyverbindung mit Basen keine Salze bildet. — Das stark reducirend wirkende Gemisch von Natrium und Alkohol endlich verdrängt den Sauerstoff aus der Ketoverbindung und führt dieselbe in δ_1-Methyljulolidin über.

Erhitzt man Ketomethyljulolin mit PCl_5 auf 150°, so entsteht ein chlorhaltiger violetter Farbstoff, $C_{39}H_{36}N_3O_3Cl$, Julolviolett, der in Mineralsäuren löslich ist und durch Kochen mit Alkalien, in denen er sich nicht löst, unter Verlust der Elemente der Salzsäure in einen schwarzbraunen amorphen Farbstoff $C_{39}H_{35}N_3O_3$ (Julolviolettbase) übergeht.

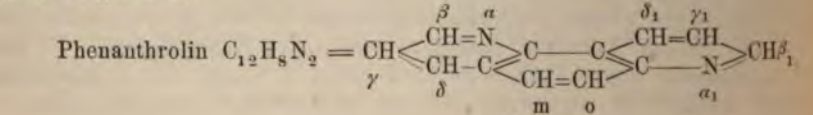
β_1-Keto-δ_1-Oxyjulolin reagirt mit PCl_5 bei 120° unter Bildung eines in concentrirten Säuren löslichen Monochlorketojulolins, das durch Ersetzen der Hydroxylgruppe durch ein Chloratom entstanden ist.

Die Hydroxylgruppe der genannten Verbindung wird durch den Benzoylrest substituirt, wenn die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit Benzoylchlorid geschüttelt wird; Phenylhydrazin wirkt oxydirend; salpetrige Säure liefert neben einem alkaliunlöslichen grünblauen Farbstoff eine in rothen Nadeln krystallisirende Nitroso(?)-verbindung, die sowohl in verdünnten Säuren, wie in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich ist.

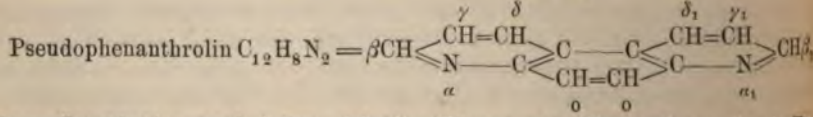
ε) Phenanthroline.

Die Stammsubstanzen der zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen Phenanthrolin und Pseudophenanthrolin werden durch die folgenden Formelbilder ausgedrückt:

Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$ =

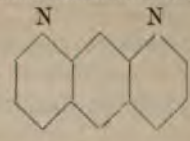
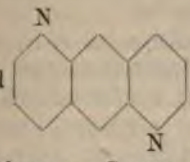


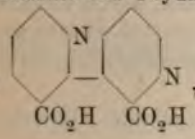
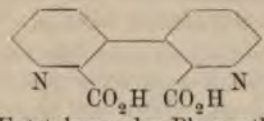
Pseudophenanthrolin $C_{12}H_8N_2$ =



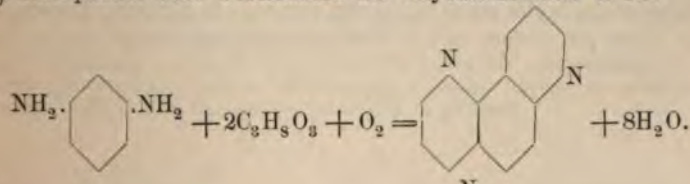
Ihrer Constitution nach leiten sich die Körper von Phenanthren durch Ersetzen je einer Methenylgruppe der nicht direct verbundenen seitlichen Kerne durch Stickstoffatome ab.

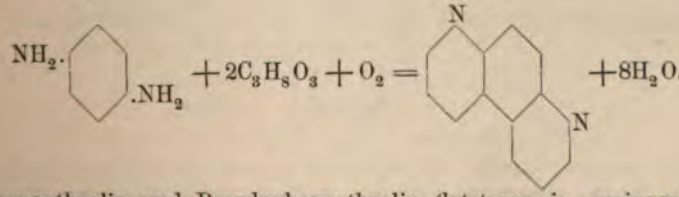
Der Entstehung nach leitet sich Phenanthrolin vom m-Phenylendiamin, Pseudophenanthrolin vom p-Phenylendiamin in derselben Weise ab wie Chinolin vom Anilin.

Den sogleich zu besprechenden Bildungsweisen nach kommen für die Verbindungen auch die anthracenähnlichen Formeln  (für Phenanthrolin) und  (für Pseudophenanthrolin) in Betracht.

Die Entscheidung zu Gunsten der oben angeführten Schemata liefern die Resultate der Oxydation, durch welche Phenanthrolin in Dipyridyldcarbonsäure  , Pseudophenanthrolin in die isomere Säure  verwandelt wird, und die Entstehung des Phenanthrolins aus a-Amidochinolin mittelst Glycerin und Schwefelsäure.

Die Bildungsweisen der Phenanthroline sind denen der normalen Chinoline ganz analog. Die Mehrzahl der bekannten Verbindungen ist aus Diamidobenzolen oder Amidochinolinen nach dem Skraup'schen Verfahren erhalten worden. In neuerer Zeit hat man auch einige in β-Stellung substituirte Phenanthroline nach der Döbner-Miller'schen Chinaldinsynthese gewonnen. — Phenanthrolin entsteht so aus m-Phenylendiamin, o-Methylphenanthrolin aus m-Toluylendiamin und a-Amido-o-toluchinolin, β-Methylphenanthrolin aus m-Amidochinaldin, Pseudophenanthrolin aus p-Phenylendiamin durch Erwärmen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol, Nitrophenol oder Pikrinsäure als Oxydationsmittel z. B.:





Phenanthrolin und Pseudophenanthrolin (letzteres in geringer Menge, ersteres als Hauptproduct) entstehen auch aus m- bezw. p-Nitranilin beim Erhitzen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol.

Neben Phenanthrolin entstehen aus m-Nitranilin geringe Mengen von β-Oxyphenanthrolin, neben Pseudophenanthrolin wird stets überwiegend p-Nitrochinolin gebildet. Wird die Reaction bei Gegenwart von Pikrinsäure ausgeführt, so erhält man nur die beiden Nitrochinoline.

Pseudophenanthrolin ist auch durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure erhalten worden.

Nach der Döbner-Miller'schen Synthese werden zwei in β-Stellung substituirte Phenanthroline, β-β_1-Dimethylphenanthrolin und β-β_1-Dihexyl-γ-γ_1-diamylphenanthrolin dargestellt. Das erstere entsteht aus m-Phenylendiamidochlorhydrat, wenn die concentrirt salzsaure Lösung desselben mit Paraldehyd zunächst auf 100°, dann auf 150—160° (das zugleich gebildete Hydroproduct konnte nicht isolirt werden), oder die alkoholische Lösung mit Acetaldehyd auf dem Wasserbade erwärmt wird, und durch Erhitzen von m-Amidochinaldin mit Paraldehyd und Salzsäure; das letztere wird in gleicher Weise aus salzsaurem m-Phenylendiamin oder m-Amido-β-hexyl-γ-amyl chinolin, Oenanthol und Alkohol gewonnen.

Einige methylirte Phenanthroline sind durch gelinde Oxydation in Phenanthrolincarbonsäuren übergeführt worden.

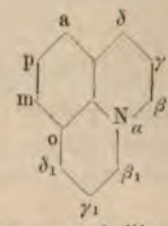
Phenanthroline und Pseudophenanthroline sind feste krystallinische, unzersetzt schmelzende, zum Theil auch ohne Zersetzung siedende Körper.

Die Verbindungen besitzen, soweit sie nicht durch stark negative Substituenten beeinflusst werden, den Charakter ziemlich starker Basen. Sie bilden mit Säuren krystallinische, beständige Salze; nur die Salze des Dihexyl-diamylphenanthrolins werden durch Erwärmen mit Wasser zersetzt.

Oxyphenanthrolin vereinigt die Eigenschaften eines Phenols mit denen einer Base. Es löst sich in Säuren und Aetzalkalien und wird aus den alkalischen Lösungen durch CO_2 ausgefällt. Auch die Phenanthrolincarbonsäuren bewahren die Löslichkeit in Mineralsäuren.

Oxydationsmittel führen Phenanthrolin und Pseudophenanthrolin in Dipyridylcarbonsäuren über. — Durch stark reducirende Agentien werden die Basen in Octohydroproducte verwandelt, welche den Charakter secundärer Basen zeigen und mit Benzoylchlorid und salpetriger Säure Derivate bilden.

Phenanthrolin bildet ein Jodmethylat mit einem Molecül, Pseudophenanthrolin je eines mit einem und 2 Molecülen Methyljodid.



Julolidin $C_{12}H_{15}N$. Durch Kochen von Anilin (8 Stunden), Formanilid (12 bis 16 Stunden) oder Tetrahydrochinolin (1¼ Stunde) mit Trimethylenchlorbromid und bei der Reduction von Ketooxyjulolin (Pinkus Ber. 25, 2801, 2802). Farblose

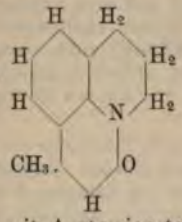
Krystallmasse. Schmp. 40°. Destillirt unter theilweiser Zersetzung gegen 280°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in erwärmten concentrirten Säuren, unlöslich in Alkalien. Färbt sich beim Stehen braunroth.

Jodmethylat $C_{12}H_{15}N.CH_3J$ (Pinkus Ber. 25, 2803). Farblose Krystalle. Schmp. 186°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

p-Methyljulolidin $C_{12}H_{14}(CH_3)N$. Durch 8stündiges Kochen von Formo-p-toluidin mit Trimethylenchlorbromid (Pinkus Ber. 25, 2804). Flüssig. Das HJ-Salz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

δ-Methyljulolidin $C_{13}H_{17}N$. Beim Eintragen von Natrium in die siedende alkoholische Lösung von β_1-Keto-δ_1-methyljulolin (Reissert Ber. 25, 118). Hellgelbe Flüssigkeit Siedet unter geringer Zersetzung bei 283—287°. Mit Wasserdampf flüchtig.

p-Methoxyjulolidin $C_{12}H_{14}(OCH_3)N$. Durch dreistündiges Kochen von Thallin (p-Methoxytetrahydrochinolin) mit Trimethylenchlorbromid (Pinkus Ber. 25, 2806). Flüssig.

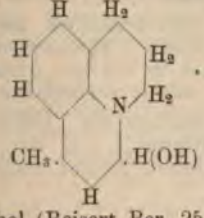
β_1-Keto-δ_1-methyljulolin  . Durch $1^1/_2$—2stündiges Kochen von Tetrahydrochinolin mit Acetessigester und Behandeln des Products mit concentrirter Schwefelsäure (Reissert Ber. 24, 845). Weisse Nadeln. Schmp. 129,8° (corr.). Siedet fast unzersetzt. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, löslich in Aether und in concentrirten Mineralsäuren.

β_1-Keto-γ_1-brom-δ_1-methyljulolin $C_{13}H_{12}NOBr$. Durch Kochen von β_1-Keto-δ_1-methyljulolin mit Bromwasser oder seines Dibromadditionsproductes mit Wasser (Reissert Ber. 24, 849). Weisse wollige Nädelchen. Schmp. 178,5° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, schwerer in Aether und Ligroïn, fast unlöslich in Wasser.

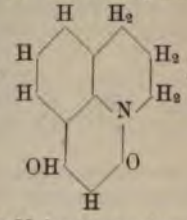
β_1-Keto-δ_1-methyldibromjulolin $C_{13}H_{11}NOBr_2$. Durch Erhitzen der salzsauren Lösung von Ketomethyljulolin mit 4 Atomen Brom auf 100° (Reissert Ber. 24, 850). Harte gelbe rhombische Krystalle. Schmp. 153° (corr.). Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwerer in Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser und Säuren.

Nitro-β_1-keto-δ_1-methyljulolin $C_{13}H_{12}ON.(NO_2)$. Aus Ketomethyljulolin durch Salpeter-Schwefelsäure (Reissert Ber. 24, 851). Hellgelbe Nädelchen. Schmp. 223,8° (corr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, leichter in Benzol und $CHCl_3$.

Isomere Verbindung $C_{13}H_{12}ON(NO_2)$. Entsteht neben der vorstehenden (R.). Weiche gelbe Nädelchen. Schmp. 149° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Essigsäure, unlöslich in Wasser.

β_1-Oxy-δ_1-methyljulolin  . Aus Ketomethyljulolin durch Natriumamalgam und Alkohol (Reisert Ber. 25, 114). Weisse Krystalle. Schmp. 45° Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in concentrirten Mineralsäuren, unlöslich in Wasser und Alkalien.

β_1-Oxy-γ_1-brom-δ_1-methyljulolin $C_{13}H_{14}NOBr$. Aus Di- und Tribromoxymethyljulolidin durch Kochen mit Wasser (Reissert Ber. 25, 116). Weisse glänzende Krystalle. Schmp. 80,5° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und warmem Ligroïn, unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit 2 Atomen Brom zu Tribromoxymethyljulolidin.

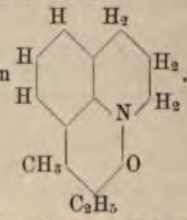
β_1-Keto-δ_1-Oxyjulolin  . Durch 7stündiges Kochen von Tetrahydrochinolin mit Malonsäureester und weiteres Erhitzen des Reactionsproducts (Kaiser, Reissert Ber. 25, 1194). Weisse (hellgelbe?) Nädelchen. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in heissem Eisessig und concentrirten Mineralsäuren, wenig löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Ligroïn und verdünnten Säuren. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien.

β_1-Keto-δ_1-benzoxyjulolin $C_{19}H_{15}NO_3$. Durch Schütteln der alkalischen Lösung von β_1-Keto-δ_1-oxyjulolin mit Benzoylchlorid (Kaiser, Reissert Ber. 25, 1199). Lange weisse Nadeln. Schmp. 151°. Löslich in heissem Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren.

β_1-Keto-δ_1-chlorjulolin $C_{12}H_{10}NOCl$. Aus β_1-Keto-δ_1-oxyjulolin durch PCl_5 bei 120° (Kaiser, Reissert Ber. 25, 1198). Röthlich weisse Nädelchen. Schmp. 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und concentrirten Säuren, unlöslich in Ligroïn und Alkalien.

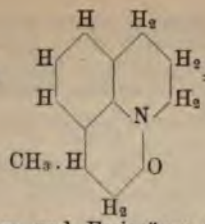
Nitrosoverbindung $C_{12}H_{10}N_2O_3$. Aus Ketooxyjulolin durch salpetrige Säure (K., R. Ber. 25, 1199). Rothe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 158°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, verdünnten Säuren und in kohlensauren und ätzenden Alkalien.

Verbindung $C_{12}H_{11}NO_3$. Durch Kochen von β_1-Keto-δ_1-oxyjulolin mit essigsaurem Phenylhydrazin (K., R. Ber. 25, 1197). Gelbe Würfel. Schmp. 260°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Alkalien.

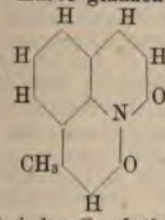
β_1-Keto$_1$-γ_1-äthyl-δ_1-methyljulolin  . Durch Kochen von Aethylacetessigester mit Tetrahydrochinolin und Behandeln des Products mit concentrirter H_2SO_4 (K., R. Ber. 25, 1190). Büschelförmig angeordnete weisse Nadeln. Schmp. 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in heissem Wasser und in concentrirten Mineralsäuren.

Brom-β_1-keto-γ_1-äthyl-δ_1-methyljulolin $C_{15}H_{16}NOBr$. Durch Kochen von salzsaurem Ketoäthylmethyljulolin mit Bromwasser (K., R. Ber. 25, 1191). Nädelchen. Schmp. 140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Nitro-β_1-keto-γ_1-äthyl-δ_1-methyljulolin $C_{15}H_{16}NO(NO_2)$. Durch Kochen von Ketoäthylmethyljulolin mit starker Salpetersäure (K., R. Ber. 1192). Gelbe Blättchen. Schmp. 168°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether, Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

β_1-Keto-δ_1-methyljulolidin  $=C_{13}H_{15}NO$. Aus Ketomethyljulolin durch Natriumamalgam und Essigsäure (Reissert Ber. 25, 112). Verzweigte kleine Nädelchen. Schmp. 242° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Essigsäure, schwer in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser.

Bis-β_1-keto-δ_1-methyljulolidyl $(C_{13}H_{14}NO)_2$. Entsteht neben der vorstehenden Verbindung (R). Harte glänzende Kryställchen. Schmp. 242° (corr.).

Diketomethyljulol  $=C_{13}H_9NO_2$. Entsteht neben β-Oxylepidin-o-carbonsäure bei der Oxydation von β_1-Keto-δ_1-methyljulolin mit MnO_4K oder Chromsäuremischung (Reissert Ber. 25, 108). Gelbliche Nädelchen. Schmp. 245° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$, schwerer in Benzol, schwer in Ligroïn und Wasser.

Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2 + 2H_2O$. Durch Erhitzen von m-Phenylendiamin mit Glycerin, Schwefelsäure und m-Dinitrobenzol (Skraup, Vortmann M. 3, 571), von m-Nitranilin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (La Coste Ber. 16, 674), von m-Amidochinolin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (Skraup M. 5, 532), und von Amidoazobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure (Lellmann, Lippert Ber. 24, 2623); aus Phenanthrolincarbonsäure durch Destillation (Gerdeissen Ber. 22, 252). Lange weiche Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 65,5°, wasserfrei bei 78—78,5°. Siedet oberhalb 360°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. Wenig löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol und verdünnten Säuren. Durch Sn und HCl entsteht eine amorphe Base $C_{12}H_{16}N_2$ (?).

Jodmethylat $C_{12}H_8N_2 . CH_3J + H_2O$ (Skraup, Vortmann). Dunkelgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Dibromphenanthrolin $C_{12}H_6Br_2N_2$. Durch Erhitzen von Phenanthrolin mit überschüssigem Brom und Wasser auf 120° (Sk., V.). Gelbbraune amorphe Krusten.

o-Methylphenanthrolin $C_{13}H_{10}N_2 + 5H_2O$. Durch Kochen von salzsaurem a-m-Toluylendiamin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (Skraup, Fischer M. 5, 523), oder von a-Amido-o-toluchinolin mit Glycerin, Schwefelsäure und Pikrinsäure (Nölting, Trautmann Ber. 23, 3672). Kurze Prismen. Schmp. 95—96°. Destillirt fast unzersetzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

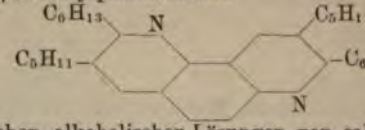
β-Methylphenanthrolin $C_{13}H_{10}N_2 + 3H_2O$. Durch Kochen von m-Amidochinaldin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrophenol (Gerdeissen Ber. 22, 246). Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 49—50°, wasserfrei bei 64—65°. Siedet unzersetzt oberhalb 350°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in ammoniakhaltigem Wasser, leicht in Benzol, schwer in kaltem Ligroïn.

Jodäthylat $C_{13}H_{10}N_2 . C_2H_5J + 2H_2O$. Hellbraune glänzende Kryställchen (Gerdeissen Ber. 22, 249).

β-β_1-Dimethylphenanthrolin $C_{14}H_{12}N_2 + xH_2O$. Durch Erhitzen eines Gemenges von m-Phenylendiamin, concentrirter HCl und Paraldehyd oder von m-Amidochinaldin mit Salzsäure und Paraldehyd oder Aldol (Niederländer Ber. 24,

1740 ff.). Farblose Nädelchen. Schmilzt wasserhaltig bei 76—78°, wasserfrei bei 97—98°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und verdünnten Säuren, schwerer in Ligroïn, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

β-β_1-Dihexyl-γ-γ_1-diamylphenanthrolin



$= C_{34}H_{52}N_2$.

Durch Kochen alkoholischer Lösungen von salzsaurem m-Phenylendiamin oder salzsaurem m-Amido-β-hexyl-γ-amylchinolin mit Oenanthol (Gerdeissen Ber. 24, 1731—40). Weisse glänzende Nadeln. Schmp. 50—51°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Oxyphenanthrolin $C_{12}H_7N_2(OH)$. Entsteht neben Phenanthrolin beim Erhitzen von m-Nitranilin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (La Coste Ber. 16, 675). Glänzende Nadeln. Schmp. 159—160°. Leicht löslich in erwärmtem Alkohol oder Benzol, schwer in Ligroïn. Löslich in verdünnter NaOH.

o-Phenanthrolincarbonsäure $C_{12}H_7N_2.CO_2H$. Durch Behandeln von o-Methylphenanthrolin mit CrO_3 in Eisessig (Skraup, Fischer M. 5, 527). Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 277°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in Mineralsäuren.

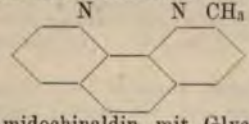
β-Phenanthrolincarbonsäure $C_{12}H_7N_2.CO_2H + H_2O$. Durch Behandeln von β-Methylphenanthrolin mit MnO_4K und verdünnter H_2SO_4 (Gerdeissen Ber. 22, 251). Nädelchen. Schmilzt bei 208—209°. Unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 210° in CO_2 und Phenanthrolin.

Pseudophenanthrolin $C_{12}H_8N_2 + 2H_2O$. Durch Kochen eines Gemenges des Zinnchloriddoppelsalzes von p-Phenylendiamin mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (Skraup, Vortmann M. 4, 570) und durch Erhitzen von p-Nitranilin mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (Bornemann Ber. 19, 2377; Claus J. pr. (2) 38, 393). Lange dicke Nadeln. Schmilzt (wasserfrei) bei 173°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether, Benzol und CS_2.

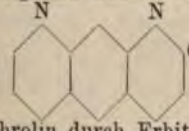
Jodmethylat $C_{12}H_8N_2.CH_3J + H_2O$. Aus Pseudophenanthrolin, Methyljodid und Holzgeist (Skraup, Vortmann M. 4, 574). Citronengelbe Nadeln.

Dijodmethylat $C_{12}H_8N_2.2CH_3J + H_2O$. Aus Pseudophenanthrolin, Methyljodid und Holzgeist bei 100—110° (Skraup, Vortmann). Braunrothe Tafeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Den Phenanthrolinen schliessen sich zwei ähnlich constituirte Verbindungen an.

Verbindung 

$= C_{13}H_{10}N_2 + 2H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von o-Amidochinaldin mit Glycerin, o-Nitrophenol und Schwefelsäure (Gerdeissen Ber. 22, 253). Krystallpulver. Schmilzt wasserhaltig bei 53°, wasserfrei bei 75—76°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in Eisessig und Benzol, leicht in $CHCl_3$.

Verbindung 

$= C_{13}H_{10}N_2 + 2H_2O$. Entsteht neben β-Methylphenanthrolin durch Erhitzen von m-Amidochinaldin mit Glycerin, Nitrophenol und Schwefelsäure (Gerdeissen Ber. 22, 249). Seideglänzende Nädelchen. Schmilzt wasserhaltig bei 81—82°, wasserfrei bei 108—109°. Unlöslich in kaltem Aether und Ligroïn, leicht löslich in erwärmtem Benzol.

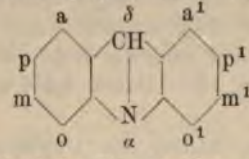
ζ) Acridine.

Als Acridine bezeichnet man eine Klasse von Verbindungen, deren Constitution durch die allgemeine Formel $R''\langle\begin{smallmatrix}CH\\ \dot{N}\end{smallmatrix}\rangle R''$ ausgedrückt wird. Sie stehen in nächster Beziehung zu den Chinolinen, deren Kern in ihnen enthalten und durch einen dritten geschlossenen Ring ergänzt ist. Stammsubstanz ist das von Graebe und Caro (Ann. 158, 268) aus dem Rohanthracen des Steinkohlentheers isolirte Acridin $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\ \dot{N}\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$.

Durch Ersetzen eines Benzolrestes durch den Naphtalinkern resultiren die Naphtobenzacridine; werden beide Benzolkerne durch Naphtalinreste ersetzt, so entstehen Naphtacridine. Substituirende Atome und Gruppen können sowohl in die seitlichen wie auch in die Methenylgruppe des mittleren Ringes eintreten, welcher Acridinkern genannt wird.

Reducirende Agentien führen die normalen Acridine unter Lösung der in der Formel angedeuteten Paraverbindung (zwischen der Methenylgruppe und dem Stickstoffatom des Acridinkerns) in Hydroverbindungen über, welche dem allgemeinen Symbol $R''\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ NH\end{smallmatrix}\rangle R''$ entsprechend zusammengesetzt sind. Werden in diesen Hydroverbindungen die H-Atome der Methylengruppe des Acridinkerns durch ein O-Atom ersetzt, so entstehen Acridone, deren einfachster Vertreter, das Acridon, durch die Constitutionsformel $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\\ NH\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ ausgedrückt wird.

Die Substitutionsbezeichnung geschieht nach folgendem Schema



1. Die wichtigste synthetische Darstellungsweise der Acridine beruht auf dem Zusammenwirken von Diphenylamin mit organischen Säuren und Zinkchlorid. Die Reaction verläuft nach der allgemeinen Formelgleichung:

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}H & H\\ NH\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4 + R.COOH = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CR\\ \dot{N}\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4 + 2H_2O.$$

R, das Radikal der organischen Säure, substituirt die Methenylgruppe des entstehenden Acridins. Mit Ameisensäure entsteht so Acridin, mit Benzoësäure δ-Phenylacridin gemäss den Formeln:

$$C_6H_5NHC_6H_5 + HCOOH = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\ \dot{N}\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4 + 2H_2O;$$

$$C_6H_5NHC_6H_5 + C_6H_5COOH = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(C_6H_5)\\ \dot{N}\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4 + 2H_2O.$$

Die Reaction verläuft in 2 Phasen. Je ein Molecül Diphenylamin und ein Molecül der organischen Säure vereinigen sich zunächst unter Austritt von einem Molecül Wasser; z. B. entsteht aus Diphenylamin und

Ameisensäure (Oxalsäure) Formyldiphenylamin $C_6H_5\diagdown\overset{CHO}{\underset{|}{N}}\diagup C_6H_5$, aus Diphenylamin und Benzoësäure Benzoyldiphenylamin $C_6H_5\diagdown\overset{CO\,.\,C_6H_5}{\underset{|}{N}}\diagup C_6H_5$.

Beim weiteren Erhitzen der Masse wird unter Abgabe des Sauerstoffatoms der Säurereste und je eines H-Atoms der Benzolkerne des Diphenylamins ein zweites Molecül Wasser abgespalten:

$$C_6H_4\diagdown\overset{H\quad CHO\quad H}{\underset{|}{N}}\diagup C_6H_4 = C_6H_4\diagdown\overset{CH}{\underset{|}{N}}\diagup C_6H_4 + H_2O.$$

Dementsprechend können diese Acridine auch durch Erhitzen der fertig gebildeten Säureanhydride des Diphenylamins (mit $ZnCl_2$) erhalten werden.

Wird an Stelle von einbasischen Säuren die zweibasische Phtalsäure (als Anhydrid) angewendet, so tritt nur eine Carboxylgruppe in Reaction; als Product erhält man δ-Acridylbenzoësäure $C_6H_4\diagdown\overset{C(C_6H_4\,.\,CO_2H)}{\underset{|}{N}}\diagup C_6H_4$ (Bernthsen Ann. 224, 1 ff.).

Homologe und Substitutionsproducte des Diphenylamins liefern Acridine, welche in den seitlichen Benzolkernen substituirt sind. So entsteht aus Phenyl-p-toluidin mit Eisessig und $ZnCl_2$ δ-p-Dimethylacridin $C_6H_4\diagdown\overset{C(CH_3)}{\underset{|}{N}}\diagup C_6H_3\,.\,CH_3$, mit Benzoësäure und $ZnCl_2$ δ-p-Phenylmethylacridin, aus Benzoyl-phenyl-β-naphtylamin $C_{10}H_5\,.\,N(C_6H_5)\,.\,CO\,.\,C_6H_5$ δ-Phenylbenznaphtacridin, aus Benzoyl-β-dinaphtylamin das δ-Phenylnaphtacridin (als Condensationsmittel dient P_2S_5). Die Operation wird entweder in der Weise geleitet, dass das Gemenge zunächst langsam auf etwa 150°, dann längere Zeit bei 200° und endlich einige Stunden auf etwas höhere Temperatur erhitzt wird, die je nach der Reactionsfähigkeit der Componenten bis auf 270° zu steigern ist. Die Dauer der Einwirkung schwankt zwischen 5 Stunden und 2 Tagen.

Recht gute Resultate liefert das Diphenylmetaphenylendiamin $C_6H_5\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,C_6H_5$, welches beim Erhitzen mit organischen Säuren (ev. eines Säurederivats) und $ZnCl_2$ Anilidoderivate der entsprechenden Acridine bildet (die zweite Imidgruppe tritt nicht in Reaction).

Mit Ameisensäure bildet die Verbindung z. B. das Acridinderivat $C_6H_4\diagdown\overset{CH}{\underset{|}{N}}\diagup C_6H_3\,.\,NHC_6H_5$, mit Benzoësäure die Base

$$C_6H_4\diagdown\overset{C(C_6H_5)}{\underset{|}{N}}\diagup C_6H_3\,.\,NHC_6H_5.$$

Diese Anilide tauschen den Rest des Anilins gegen die Hydroxylgruppe aus, wenn sie mit Salzsäure einige Stunden unter Druck auf ca. 250° erhitzt werden. Aus den angeführten Verbindungen entstehen z. B. die Körper $C_6H_4\diagdown\overset{CH}{\underset{|}{N}}\diagup C_6H_3\,.\,OH$ und $C_6H_4\diagdown\overset{C(C_6H_5)}{\underset{|}{N}}\diagup C_6H_3\,.\,OH$ (Besthorn, Curtmann Ber. 24, 2039—48).

2. Acridin und δ-Phenylacridin entstehen auch (in geringer Menge)

beim Erhitzen von Diphenylamin mit $CHCl_3$ ev. Benzotrichlorid und $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$; ebenso entsteht δ-Phenylacridin und δ-Methylacridin als Nebenproduct bei der Einwirkung von Benzonitril ev. Acetonitril auf HCl-Diphenylamin. In letzterer Reaction bilden sich die Producte jedenfalls aus dem zunächst und als Hauptproduct entstehenden Benzenylisodiphenylamidin und Aethenylisodiphenylamidin unter NH_3-Abspaltung, z. B.

$$CH_3 . C\begin{cases} NH \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} = C_6H_4 \begin{cases} C(CH_3) \\ \dot{N} \end{cases} C_6H_4 + NH_3$$ (Ann. 192, 1; 224, 1 und 34).

3. Eine weitere allgemeinere Darstellungsweise von Acridinen beruht auf der Abspaltung von Ammoniak oder Substitutionsproducten desselben aus amidirten Triphenylmethanderivaten.

Erhitzt man Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Tolylaldehyd etc. mit einem Gemenge eines aromatischen Metadiamins mit seinem salzsauren oder schwefelsauren Salz, so wird ein Tetramidotriphenylmethanderivat gebildet. Beispielsweise entsteht aus Benzaldehyd und m-Toluylendiamin die Verbindung

$$C_6H_5 . CH \begin{cases} (^1)C_6H_2 \begin{cases} CH_3(^3) \\ NH_2(^4) \\ NH_2(^6) \end{cases} \\ (_1)C_6H_2 \begin{cases} NH_2(^6) \\ NH_2(^4) \\ CH_3(^3) \end{cases} \end{cases},$$

aus Tolylaldehyd nnd m-Toluylendiamin der Körper $C_7H_7 . CH \begin{cases} C_7H_5(NH_2)_2 \\ C_7H_5(NH_2)_2 \end{cases}$. Diese Verbindungen spalten beim Erhitzen mit Salzsäure, Schwefelsäure, P_2O_5, salzsaurem Anilin oder Chlorzink (vorzugsweise wird mit Salzsäure unter Druck auf 160° erhitzt), Ammoniak ab und gehen in Diamidohydroacridine über, welche durch Oxydation mit $FeCl_3$ leicht in die entsprechenden normalen Acridine übergeführt werden können:

$$C_6H_5 . CH \begin{cases} C_7H_5 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \\ C_7H_5 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \end{cases} = C_6H_5 . CH \begin{cases} C_7H_5 \begin{cases} NH_2 \\ NH \\ NH_2 \end{cases} \\ C_7H_5 \end{cases} + NH_3.$$

$$C_6H_5 . CH \begin{cases} C_7H_5 \begin{cases} NH_2 \\ NH \\ NH_2 \end{cases} \\ C_7H_5 \end{cases} + O = C_6H_5 . C \begin{cases} C_7H_5 . NH_2 \\ N \\ C_7H_5 . NH_2 \end{cases} + H_2O$$ (Oehler D. R. P. 43714; 43720; 45290; 45298).

Ebenso werden aus Formaldehyd und substituirten aromatischen m-Diaminen Diphenylmethanderivate der allgemeinen Formel (Ber. 24 Ref. 933) $R_2N . C_6H_3 \begin{cases} (^1)CH_2 \\ (_2)NH_2 \quad NH_2(^2) \end{cases} (^1)C_6H_3 . NR_2$ gewonnen, welche beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Ammoniakabspaltung Hydroacridine, durch weitere Behandlung mit $FeCl_3$ Acridine der Formel $NR_2 . C_6H_3 \begin{cases} CH \\ \dot{N} \end{cases} C_6H_3 . NR_2$ bilden (Leonhardt & Co. D. R. P. No. 59179).

In ähnlicher Weise wird Phenyldiamido-p-ditolylmethan

$$C_6H_5.CH\begin{matrix}{}^{(1)}C_6H_4<{}^{CH_3(5)}_{NH_2(2)}\\ {}_{(1)}C_6H_4<{}^{NH_2(2)}_{CH_3(5)}\end{matrix}$$

beim Glühen mit Zinkstaub unter Abspaltung von p-Toluidin und Bildung von p-Methylacridin gespalten:

$$C_6H_5CH(C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2})_2 = C_6H_4{<}^{CH}_{N}{>}C_6H_3.CH_3 + C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_3}.$$

4. Erwähnt sei hier noch die Synthese des Acridins beim Erhitzen eines Gemenges von Salicylaldehyd mit Anilin und $ZnCl_2$ (Ber. 9, 2451) und die pyrogene Entstehung von Acridin und o-Methylacridin beim Durchleiten von o-Tolylanilin oder o-Ditolylamin durch eine glühende Röhre (Ber. 17, 1370). Die Reactionen entsprechen den Gleichungen:

$$C_6H_4{<}^{CHO}_{OH} + NH_2.C_6H_5 = C_6H_4{<}^{CH}_{N}{>}C_6H_4 + 2H_2O$$

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH}.C_6H_5 = C_6H_4{<}^{CH}_{N}{>}C_6H_4 + 2H_2$$

5. Die wichtigste Darstellung zur Bildung der vom Hydroacridin derivirenden Acridone beruht auf der Abspaltung von Wasser aus Anthranilsäure (oder ihren Homologen oder Substitutionsproducten), in deren Amidogruppen ein Phenyl- oder substituirter Phenylrest eingetreten ist.

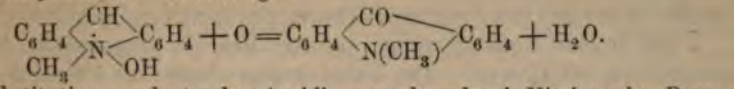
Die Reaction vollzieht sich beim Erwärmen der Säuren mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade, oder beim Erhitzen derselben mit $ZnCl_2$ auf 200—220°, auch die bei der reducirenden Einwirkung von Zinn oder $SnCl_2$ und alkoholischer HCl ausgelöste Reactionswärme bringt die Condensation zu Stande. So entsteht Acridon aus Phenylanthranilsäure entsprechend der Gleichung (Ber. 25. 1734):

$$C_6H_4{<}^{COOH}_{NH.C_6H_5} = C_6H_4{<}^{CO}_{NH}{>}C_6H_4 + H_2O.$$

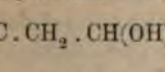
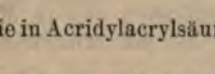
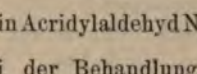
Acridonsulfosäure $SO_3H.C_6H_3{<}^{CO}_{NH}{>}C_6H_4$ aus Phenylanthranilsulfosäure (Ber. 25, 1980). Diamidoacridon $C_6H_4{<}^{CO}_{NH}{>}C_6H_2(NH_2)_2$ aus Dinitrophenylamidoanthranilsäure $C_6H_4{<}^{COOH}_{NH.C_6H_3(NO_2)_2}$ (Ber. 18, 1450) und Naphtobenz-acridon $C_{10}H_6{<}^{CO}_{NH}{>}C_6H_4$ aus β-Anilidonaphtoësäure $C_{10}H_6{<}^{COOH}_{NH.C_6H_5}$ (Ber. 25, 2744).

6. Eine in der Imidgruppe methylirte Verbindung, α-Methylacridon $C_6H_4{<}^{CO}_{N(CH_3)}{>}C_6H_4$ ist nach Art der Chinolonsynthesen aus dem Jodmethylat des Acridins erhalten worden. Behandelt man dieses Additionsproduct mit Natronlauge, so scheidet sich das wenig beständige Acridiniummethylhydroxyd ab, das sich schon an der Luft zum Acridon oxydirt. Die Reaction vollzieht sich glatt und leicht, wenn Acridiniumjodmethylat in

alkalische Ferricyankaliumlösung eingetragen wird (Decker J. pr. (2) 45, 193) und entspricht der Gleichung:

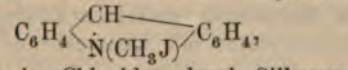


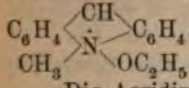
7. Substitutionsproducte der Acridine werden durch Nitriren der Basen, Reduction der Nitrokörper und Austausch der durch Reduction erhaltenen Amidogruppen hergestellt.

ϑ-Methylacridin vereinigt sich mit Chloral zu der Verbindung  . Wird diese Verbindung mit alkoholischer NaOH behandelt, so geht sie in Acridylacrylsäure  über, die durch alkalische Permanganatlösung in Acridylaldehyd  verwandelt wird. Der Aldehyd liefert bei der Behandlung mit Ag_2O und NaOH Acridylcarbonsäure.

Acridin und seine Homologen sind feste krystallinische, meist unzersetzt sublimirende und destillirende Verbindungen. Sie sind in Wasser wenig löslich, lösen sich dagegen in organischen Solventien mit deutlicher für die Acridine charakteristischer Fluorescenz, die auch in den Salzen der nicht substituirten Acridine erhalten bleibt. Die Verbindungen sind tertiäre, nicht gerade starke Basen, welche mit Mineralsäuren Salze bilden. Aus den Salzen wird durch siedendes Wasser etwas Säure in Freiheit gesetzt.

Mit Jodalkylen bilden die Acridine Additionsproducte, wie



welche durch Chlorsilber in Chloride, durch Silberoxyd oder NaOH in Hydroxyde übergeführt werden. Letztere gehen durch oxydirende Einflüsse in Acridone über (s. oben), in Alkoholen lösen sie sich zu Alkoholaten; aus Acridinmethylhydroxyd und Aethylalkohol entsteht z. B. die Verbindung  .

Die Acridine sind durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Sie werden weder durch schmelzendes Kali noch durch Salzsäure bei Temperaturen von 240—260°, noch endlich durch Destillation über glühenden Natronkalk oder Zinkstaub zersetzt.

Reductionsmittel verwandeln die Acridinbasen unter Lösung der Parabindung in Hydroacridine, farblose, ohne Fluorescenz lösliche Verbindungen, welche keine basische Eigenschaften besitzen. Diese Hydroproducte werden schon durch den Sauerstoff der Luft allmählich in die normalen Formen zurückverwandelt. Leicht erfolgt diese Umwandlung beim Kochen der mit Mineralsäuren versetzten Lösungen, durch verdünnte kochende Salpetersäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid, Ag_2O und Silbernitrat. Die Ueberführung durch Silbernitrat geht unter Abscheidung eines Silberspiegels vor sich.

Aus Acridin ist durch energische Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ein Octohydroproduct erhalten worden, welches basische Eigenschaften besitzt, im übrigen den oben besprochenen gewöhnlichen Hydroacridinen ähnelt.

Das in die Methenylgruppe des Acridinkerns eingetretene Methyl condensirt sich mit Chloral. Die Umsetzungsproducte des Products sind oben erwähnt.

Eintretende negative Substituenten setzen die basischen Eigenschaften der Acridine herab. Die Salze der mononitrirten Basen sind weniger beständig, di- und trinitrirte Acridine verbinden sich nicht mehr mit Mineralsäuren. — Durch eintretende Hydroxylgruppen gewinnen die Verbindungen neben dem ursprünglichen basischen zugleich phenolartigen Charakter. Die Producte lösen sich in Aetzalkalien und in Mineralsäuren zu Salzen; die Alkalisalze zeigen schwache, die mit Mineralsäuren gebildeten (gelben) Salze keine Fluorescenz.

Acridylbenzoësäure und Acridylacrylsäure lösen sich in Säuren und in Alkalien zu Salzen. Fluorescenz zeigen die Alkalisalze beider Säuren, dagegen fluoresciren nur die Säure-Salze der Acridylbenzoësäure, nicht die der Acridylacrylsäure.

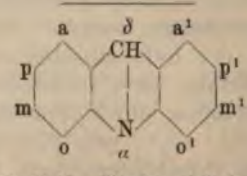
Acridylcarbonsäure verbindet sich nicht mit Säuren. Ihre alkalischen Lösungen fluoresciren blau.

Amidogruppen oder substituirte Amidogruppen, welche in die seitlichen Kerne oder in einen die Methenylgruppe des Acridinkerns substituirenden Phenylrest eintreten, verleihen den Verbindungen Farbstoffcharakter. So sind Chrysanilin (δ-(p)-Amidophenylacridin), die Benzoflavine von Oehler (s. vorher) und die von Leonhardt & Co. gewonnenen Amidoacridine, ferner die von Besthorn und Curtmann dargestellten Anilidoacridine ausgesprochene Farbbasen. Ihre Lösungen zeigen prächtige Fluorescenz; dagegen fluoresciren die intensiv gefärbten Lösungen ihrer Salze nicht.

Werden die Amidocridine mit Salzsäure auf cr. 250° erhitzt, so treten an Stelle des Amidrestes Hydroxylgruppen unter Bildung von Oxyacridinen. Letztere können durch Glühen mit Zinkstaub in Acridine verwandelt werden.

Die wenigen genauer bekannten Acridone sind den normalen Acridinen im Verhalten ähnlich. Die einfachen Formen sublimiren und destilliren unzersetzt, sind in Wasser wenig, in organischen Solventien ziemlich leicht löslich. Die Lösungen zeichnen sich durch intensive Fluorescenz aus. In concentrirten Säuren lösen sich die Verbindungen meist erst beim Erwärmen und scheiden sich entweder beim Erkalten oder beim Verdünnen der Lösung unverändert aus. Wässerige Alkalien nehmen die Acridone nicht auf, dagegen wird Acridon selbst von alkoholischer Kalilauge gelöst, bei Wasserzusatz aber aus der Lösung wieder abgeschieden.

Durch Glühen mit Zinkstaub ist Acridon in Acridin übergeführt worden.



Acridin $C_6H_4\langle^{CH}_{N}\rangle C_6H_4 = C_{13}H_9N$. Findet sich im Rohanthracen (Graebe, Caro

Ann. 158, 265). — Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Ameisensäure und $ZnCl_2$ (Bernthsen Ann. 224, 3); durch Erhitzen von Formyldiphenylamin oder eines Gemenges von Diphenylamin und Oxalsäure mit $ZnCl_2$ (ibid.); aus Diphenylamin, $CHCl_3$ und Aluminiumchlorid (O. Fischer, Körner Ber. 17, 102); durch pyrogene Condensation von Phenyl-o-Toluidin (Graebe Ber. 17, 1370) und beim Erhitzen von Benzaldehyd, o- oder p-Oxybenzaldehyd mit Anilin und $ZnCl_2$ auf 260° (Möhlau Ber. 19, 2452). Blättchen, Nadeln, oder rhombische Säulen. Schmp. 107°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sublimirt in Nadeln. Mit Wasserdampf flüchtig. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 etc.

Jodäthylat $C_{13}H_9N.C_2H_5J$. Entsteht neben $(C_{13}H_9N)_2.C_2H_5J$ beim Kochen von Acridin mit Aethyljodid (Graebe, Caro Ann. 158, 265). Röthlich gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. $(C_{13}H_9N)_2C_2H_5J$ bildet kleine rothe Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

Hydroacridin $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\NH\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4 = C_{13}H_{11}N$ (?). Aus Acridin durch Natriumamalgam und Alkohol (Graebe, Caro Ann. 158, 278) oder Zinkstaub und HCl (Bernthsen, Bender Ber. 16, 1972). Farblose Säulen. Schmp. 169°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Unlösliches Hydroacridin $C_{13}H_{11}N$ (?). Entsteht beim Behandeln von Hydroacridin mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol (Gr., C.). Farblos. Unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Acridin und Hydroacridin.

Octohydroacridin $C_{13}H_7N$. Aus Acridin durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200—230° (Graebe Ber. 16, 2831). Blättchen oder Tafeln. Schmp. 48°. Sdp. 320°. Reducirt Silberlösungen.

Nitroacridine $C_{13}H_8(NO_2)N$. 2 Isomere. (Graebe, Caro.) Die Verbindungen entstehen neben Dinitroacridin beim Erwärmen von Acridin mit HNO_3, werden von der Dinitroverbindung durch Wasser, von einander durch Alkohol getrennt.

α) Goldglänzende Blättchen. Schmp. 214°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$.

β) Blättchen oder Tafeln. Schmp. 154°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in kaltem.

Dinitroacridin $C_{13}H_7(NO_2)_2N$. Siehe vorher. Rothgelbe Tafeln. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, leichter in Eisessig, unlöslich in verdünnten Säuren.

α-Amidoacridin $C_{13}H_8(NH_2)N$. Aus α-Nitroacridin durch Sn und HCl (Anschütz Ber. 17, 437). Feine prismatische Nadeln. Schmp. 209°. In Alkohol und Aether mit grüner Fluorescenz löslich.

Anilidoacridin $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_3.NHC_6H_5$ (NHC_6H_5 in m- oder a-). Aus Diphenylmetaphenylendiamin mit Ameisensäure und $ZnCl_2$ bei 250° (Besthorn, Curtmann Ber. 24, 2042). Braunrothe platte Nadeln. Schmp. 175—176°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, Benzol und Toluol.

Oxyacridin $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_3.OH$ (OH in m- oder a). Aus Anilidoacridin durch Erhitzen mit HCl auf 250° (Besthorn, Curtmann Ber. 24, 2043). Gelbe mikroskopische Nädelchen. Schmilzt oberhalb 250°. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren.

m-a-(?)-Dioxyacridin $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_2\langle\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$. Durch Einwirkung von NaOH auf die wässerige Lösung eines Gemenges von o-Amidobenzaldehyd und Phloroglucin (Eliasberg, Friedländer Ber. 25, 1758). Rothe voluminöse Masse. Sehr schwer löslich.

Dibenzoylverbindung $C_{13}H_7NO_2(CO.C_6H_5)_2$ (ibid.). Fast farblose Nadeln. Schmp. 163°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

ϑ-Methylacridin $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3)\\N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$. Aus Diphenylamin, Eisessig und $ZnCl_2$ bei 220° (O. Fischer, Besthorn Ber. 16, 74; Bernthsen Ann. 224, 34) und aus salzsaurem Diphenylamin und Acetonitril bei 200° (Bernthsen Ann. 192, 29).

Quadratische Tafeln. Schmp. 92—94° (F., B.); 140° (Ber.). Dem Acridin ganz ähnlich.

Jodmethylat $C_{14}H_{11}N.CH_3J$ (Bernthsen Ann. 224, 36). Rothe seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 185°. Das durch NaOH abgeschiedene Hydroxyd bildet ein graues alkohollösliches Pulver.

δ-Methylanilidoacridin $C_6H_4<\overset{C(CH_3)}{\underset{N}{}}>C_6H_3.NHC_6H_5$ (NH in m- oder a-). Durch Erhitzen von Diacetyldiphenylmetaphenylendiamin mit $ZnCl_2$ auf 250° (Besthorn, Curtmann Ber. 24, 2044). Braunrothe büschelförmige Krystalle. Schmp. 215 bis 216°. Leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, schwerer in Aether und Benzol.

δ-Methyloxyacridin $C_6H_4<\overset{C(CH_3)}{\underset{N}{}}>C_6H_3(OH)$—(OH in m- oder a-). Aus δ-Methylanilidoacridin durch HCl bei 250° (B., C. Ber. 24, 2045). Rothe mikroskopische Nadeln. Schmilzt oberhalb 250°.

δ-Methylacridinchloral $C_{13}H_9N.CH_2.CH(OH).CCl_3$. Durch Erwärmen eines Gemenges von δ-Methylacridin, Chloral und Benzol (Bernthsen, Muhlert Ber. 20, 1543). Derbe Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.

p-Methylacridin $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N}{}}>C_6H_3.CH_3$. Durch Glühen von Phenyl-diamido-p-ditolylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_3(NH_2).CH_3)_2$ mit Zinkstaub (Ullmann J. pr. (2) 36, 265). Gelbliche glänzende Nädelchen. Schmp. 131,5°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in Ligroïn

δ-p-Dimethylacridin $C_6H_4<\overset{C(CH_3)}{\underset{N}{}}>C_6H_3(CH_3)$. Durch 8stündiges Erhitzen von Phenyl-p-toluidin mit Eisessig und $ZnCl_2$ auf 220—230° (Bonna Ann. 239, 63). Nadeln oder Prismen. Schmp. 122—123°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether.

δ-Aethylacridin $C_6H_4<\overset{C(C_2H_5)}{\underset{N}{}}>C_6H_4$. Aus Diphenylamin, Propionsäure und $ZnCl_2$ (Volpi Gazz. chim. XXI, 2, 228 ff.). Glänzende gelbliche Krystalle. Schmp. 116°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen der Base fluoresciren blau, die der Salze grün.

δ-Propylacridin $C_6H_4<\overset{C(C_3H_7)}{\underset{N}{}}>C_6H_4$. Aus Diphenylamin, Buttersäure und $ZnCl_2$ (Volpi Gazz. chim. XXI, 2, 228 ff.). Monocline Krystalle. Schmp. 72 bis 75°. Löslich in Alkohol.

δ-Isobutylacridin $C_6H_4<\overset{C(C_4H_9)}{\underset{N}{}}>C_6H_4$. Aus Diphenylamin, Isovaleriansäure und $ZnCl_2$ (Bernthsen Ann. 224, 41). Zähe, allmählich erstarrende Masse. Das HCl-Salz bildet dunkelgelbe, bei 191° schmelzende Säulen.

Hydro-δ-isobutylacridin $C_6H_4<\overset{CH(C_4H_9)}{\underset{NH}{}}>C_6H_4$. Aus Isobutylacridin durch Zinkstaub und Salzsäure (Bernthsen Ann. 224, 44). Blättchen. Schmp. 98—100°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

δ-Pentadecylacridin $C_6H_4<\overset{C(C_{15}H_{31})}{\underset{N}{}}>C_6H_4$. Aus Diphenylamin, Margarinsäure und $ZnCl_2$ (Volpi, Gazz. chim. XXI, 2, 228 ff.). Weisse Blättchen. Schmp. 65°. Unlöslich in Wasser, löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

δ-Acridylaldehyd $C_6H_4<\overset{C(CHO)}{\underset{N}{}}>C_6H_4$. Durch gemässigte Oxydation von δ-Acridinacrylsäure mit MnO_4K und Na_2CO_3 (Bernthsen, Muhlert Ber. 20, 1547). Feine gelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 139—140°. In Wasser mit blauer Fluorescenz wenig löslich, leicht in Aether, Benzol und heissem Alkohol.

Phenylhydrazinverbindung $C_{20}H_{15}N_3 = C_{13}H_9N.CH_2.N_2C_6H_5$ (?). Aus Acridylaldehyd und HCl-Phenylhydrazin (Bernthsen, Muhlert Ber. 20, 1549). Feine sechsseitige Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Bildet mit Säuren Salze.

δ-Acridylcarbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H)\\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_4$. Aus dem Aldehyd durch Silberoxyd und NaOH (Bernthsen, Muhlert Ber. 20, 1549). Gelbe atlasglänzende Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300° in CO_2 und Acridin. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Trinitroacridincarbonsäure $C_{13}H_5(NO_2)_4N.CO_2H$. Durch Kochen von Methylacridin mit Salpetersäure (1,33) (Bernthsen Ann. 224, 40). Gelbe glänzende, schwer lösliche Prismen.

δ-Acridylacrylsäure $N<\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}>C.CH:CH.CO_2H$. Beim Eintragen von δ-Methylacridinchloral in ein überschüssiges Gemenge von 2 Vol. Natronlauge und 1 Vol. Alkohol und Erwärmen der Flüssigkeit (Bernthsen, Muhlert Ber. 20, 1544). Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich oberhalb 208° unter Abgabe von CO_2. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

δ-Phenylacridin $C_{19}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_4$. Durch Erhitzen von Benzonitril mit HCl-Diphenylamin auf 230—250° (Bernthsen Ann. 192, 19) und aus Diphenylamin, Benzotrichlorid und $ZnCl_2$ (Bernthsen Ann. 224, 28); aus Diphenylamin, Zimmtsäure und $ZnCl_2$ bei 240—250° (Bernthsen Ber. 20, 1552); durch Erhitzen von Diphenylbenzamid mit $ZnCl_2$ auf 210—230°, dann auf 240—250° (Bernthsen Ann. 224, 12), durch Erhitzen von Isodiphenylbenzenylamidin auf 240—250° (Bernthsen Ber. 15, 3012), aus Chrysanilin durch Austausch der Amidogruppen gegen Wasserstoff (O. Fischer, Körner Ann. 226, 184) und durch zehnstündiges Erhitzen von Diphenylamin mit $ZnCl_2$ und Benzoësäure auf 260° (Bernthsen Ann. 224, 13). Krystallirt mit Benzol in dicken Prismen oder benzolfrei (aus concentrirten Lösungen (in gelben monoclinen Tafeln. Schmp. 181°. Sdp. 403—404°. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Aether, schwer in Alkohol.

Jodmethylat $C_{19}H_{13}N.CH_3J$ (Bernthsen Ann. 224, 20). Glänzende, braunschwarze, monocline Prismen. Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

δ-Phenylacridinmethyliumhydroxyd $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ \dot{N}(CH_3)(OH)\end{matrix}>C_6H_4$. Aus dem Jodmethylat durch Behandeln mit überschüssiger NaOH und Krystallisation des Products aus Benzol (Decker J. pr. (2) 45, 197). Grosse farblose Tafeln. Schmp. 140°. Zersetzt sich bei 160—170° unter Schwärzung. Leicht löslich in Benzol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

δ-Phenylacridinmethyliumäthylat $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ \dot{N}(CH_3)(OC_2H_5)\end{matrix}>C_6H_4$. Entsteht beim Lösen des Hydroxyds in Alkohol (Decker J. pr. (2) 45, 195; Bernthsen Ann. 224, 20). Prismen. Schmp. 108°.

δ-Phenylacridinmethyliumbenzylat $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ \dot{N}(CH_3)(O.C_7H_7)\end{matrix}>C_6H_4$ (Decker J. pr. (2) 45, 200). Schmp. 133°.

Hydro-δ-phenylacridin $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\ NH\end{matrix}>C_6H_4 = C_{19}H_{15}N$. Durch Behandeln von δ-Phenylacridin mit Zinkstaub und HCl (Bernthsen Ann. 224, 25). Nadeln. Schmp. 163—164°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Oxydirt sich leicht zu Phenylacridin.

α-Acetylhydro-δ-phenylacridin $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\ N(C_2H_3O)\end{matrix}>C_6H_4$ (Bernthsen, Bender Ber. 16,

1815). Krystallwarzen. Schmp. 128°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton, schwer in Ligroïn.

α-Methylhydro-δ-phenylacridin $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\N(CH_3)\end{matrix}>C_6H_4$. Aus Hydrophenylacridin und CH_3J bei 130—140° und aus Phenylacridinmethylchlorid durch Zinkstaub und Salzsäure (Bernthsen, Bender Ber. 16, 1815). Nadeln oder Prismen. Schmp. 104°.

Dinitro-δ-phenylacridin $C_{19}H_{11}(NO_2)_2N$. Aus δ-Phenylacridin durch ein Gemisch von Salpetersäure (1,4) und Schwefelsäure (Bernthsen Ann. 224, 29). Hellgelb. In heisser HCl löslich.

Trinitro-δ-phenylacridin $C_{19}H_{10}(NO_2)_3N$. Aus δ-Phenylacridin durch Schwefelsäure und Salpetersäure (1,48). (Bernthsen Ann. 224, 29). Gelbe mikroskopische Nadeln. In Eisessig und Anilin löslich.

p-Amido-δ-phenylacridin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N\end{matrix}>C_6H_3.NH_2(p)$. Durch Erhitzen von p-Amidodiphenylamin mit Benzoësäure und $ZnCl_2$ auf 220—230°, dann auf 240—250° (Hess, Bernthsen Ber. 18, 692). Gelb, amorph. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung als braunes Harz ab. Die gelbe benzolische Lösung fluorescirt grün.

Diamido-δ-phenylacridin $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N\end{matrix}>C_6H_3.NH_2$. Aus der Hydroverbindung durch Eisenchlorid (Oehler D. R. P. No. 43714). Substitutionsproducte s. ibid. und D. R. P. 45294 und 45298.

Hydrodiamido-δ-phenylacridin $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\NH\end{matrix}>C_6H_4$. Durch Condensation von Benzaldehyd mit m-Phenylendiamin und HCl-m-Phenylendiamin und Erhitzen des zunächst gebildeten Triphenylmethanderivats mit Salzsäure im Autoklaven (Oehler D. R. P. No. 43714). Substitutionsproducte s. vorher.

δ-Phenyl-anilidoacridin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N\end{matrix}>C_6H_3(NHC_6H_5)$—$NHC_6H_5$ in m- oder a-. Aus Dibenzoyl-diphenylmetaphenylendiamin mit $ZnCl_2$ bei 250° (Besthorn, Curtmann Ber. 24, 2045). Braunrothe, zu Büscheln gruppirte Nadeln. Schmp. 196 bis 197°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die ätherische Lösung fluorescirt grünlich.

p-Oxy-δ-phenylacridin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N\end{matrix}>C_6H_3.OH$. Durch Erhitzen von p-Oxydiphenylamin mit Benzoësäure und $ZnCl_2$ auf 220—240° (Hess, Bernthsen Ber. 18, 695); durch Erhitzen von p-Amido-δ-phenylacridin mit viel concentrirter HCl auf 200—220° (ibid.) Dünne gelbe Täfelchen oder Blättchen. Bräunt sich gegen 260°, schmilzt oberhalb 275°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether, ziemlich schwer in Benzol und Ligroïn.

Acetylderivat $C_{19}H_{12}N.OC_2H_3O$. Aus Oxyphenylacridin und Essigsäureanhydrid bei 170—180° (Hess, Bernthsen Ber. 18, 697). Glänzende schiefe Prismen. Schmp. 173—174°. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

Oxy-δ-phenylacridin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N\end{matrix}>C_6H_3.OH$ (OH in m- oder a-). Aus Anilido-δ-phenylacridin durch Salzsäure bei 270—280° (Besthorn, Curtmann Ber. 24, 2046). Goldgelbe glänzende Blättchen oder rothes Krystallpulver. Schwer löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol.

δ-Phenylacridindisulfosäure $C_{19}H_{11}N(SO_3H)_2$. Durch 12stündiges Erhitzen von Phenylacridin mit rauchender H_2SO_4 auf 140—160° (Bernthsen Ann. 224, 32). Dss Natriumsalz krystallisirt in Nadeln, ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich.

Chrysanilin-(δ-(p)-Amidophenyl-m-amidoacridin) $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4.NH_2)\\N\end{matrix}>C_6H_3.NH_2$. Nebenproduct der Fuchsindarstellung (Hofmann J. 1862, 346); durch Erhitzen von HCl-o-Di-p-triamidotriphenylmethan mit Ameisensäure auf 150—180° (O. Fischer, Körner Ann. 226, 188). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol

mit 2 Mol. H_2O in langen goldgelben Nadeln, aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in goldgelben Blättchen. Schmp. 267—270°. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Kaum löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, Farbstoff. Das Nitrat bildet das „Phosphin" des Handels.

Diacetylchrysanilin $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_2O)_2$ (Anschütz Ber. 17, 433). Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz.

Trimethylchrysanilin $C_{19}H_{12}(CH_3)_3N_3$. Aus Chrysanilin durch Methyljodid und Holzgeist und Behandeln des zunächst entstehenden Jodhydrats mit Ag_2O (Hofmann Ber. 2, 378). Amorphes gelbbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Triäthylchrysanilin $C_{19}H_{12}(C_2H_5)_3N_3$ (ibid.). Das Platindoppelsalz bildet schwer lösliche Nadeln.

Chrysophenol $C_{19}H_{14}N_2O + H_2O$. Aus Chrysanilin durch concentrirte HCl bei 180° (O. Fischer, Körner Ann. 226, 181). Kleine, gelbrothe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Aether und Benzol. Leicht löslich in NaOH, unlöslich in Soda.

δ-Acridylbenzoësäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4.CO_2H)\\ N\end{matrix}>C_6H_4$. Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf 180—200° (Bernthsen Ann. 224, 45). Gelbes Krystallpulver. Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Die Lösungen fluoresciren. Giebt mit Zn und HCl eine bei 160—165° unter Zersetzung schmelzende Hydroacridylbenzoësäure.

Anilido-δ-acridylbenzoësäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4.CO_2H)\\ N\end{matrix}>C_6H_3.NHC_6H_5$ (NHC_6H_5 . N in m- oder a-). Durch Erhitzen von Diphenyl-m-phenylendiamin mit Phtalsäureanhydrid auf 250° (Besthorn, Curtmann Ber. 24, 2047). Kleine rothe Kryställchen. Schmilzt oberhalb 300°. Nur in Eisessig löslich.

Oxy-δ-acridylbenzoësäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4.CO_2H)\\ N\end{matrix}>C_6H_3.OH$ (OH in m- oder a-). Aus der Anilidoverbindung durch Salzsäure bei 250° (Besthorn, Curtmann Ber. 24, 2048) Lange braune Nadeln. Schmilzt oberhalb 250°. Löslich in verdünnten Alkalien und concentrirten Mineralsäuren.

p-Methyl-δ-phenylacridin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ N\end{matrix}>C_6H_3.CH_3$. Durch Erhitzen von Phenyl-p-toluidin mit Benzoësäure und $ZnCl_2$ auf 260° (Bonna Ann. 239, 60). Nadeln. Schmp. 135—136°. Wenig löslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Benzol.

Diamidodimethyl-δ-phenylacridin $\begin{matrix}NH_2\\ CH_3\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ N\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}NH_2\\ CH_3\end{matrix}$. Aus der Hydroverbindung durch Eisenchlorid (Oehler, D. R. P. No. 43714). Substitutionsproducte ibid. und D. R. P. 45294 und 45298).

Hydrodiamidodimethyl-δ-phenylacridin $\begin{matrix}NH_2\\ CH_3\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\ NH\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}NH_2\\ CH_3\end{matrix}$. Durch Condensation von Benzaldehyd mit m-Toluylendiamin und HCl-m-Toluylendiamin und weiteres Erhitzen des Condensationsproducts mit HCl im Autoclaven (Oehler D. R. P. 43714). Substitutionsproducte s. vorh.

δ-Phenylacridincarbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ N\end{matrix}>C_6H_3.CO_2H$. Durch Erwärmen von Methylphenylacridin mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure (Bonna Ann. 239, 62). Undeutlich krystallinisch. Löslich in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 252—255°.

δ-Phenyl-benz-(β)-naphtacridin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ N\end{matrix}>C_6H_4$. Durch Behandeln von Benzoylphenyl-β-naphtalidin mit P_2S_5 (Claus, Richter Ber. 17, 1505) und von Phenyl-β-naphtalidin mit Benzoësäure und P_2O_5 (ibid.). Sublimirt in Nadeln. Schmp. 198°.

(β)-Naphtacridin $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\ N\end{matrix}>C_{10}H_6$. Durch Erhitzen von β-Naphtylamin mit Methylal, Aceton und HCl neben Methylnaphtochinolin und Methylamidonaphtyl-

hydronaphtochinolin (Reed J. pr. (2) 35, 317). Lange, gelbe Nadeln. Schmp. 216°. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in heissem Aceton und Alkohol (mit blauer Fluorescenz), sehr leicht in $CHCl_3$.

δ-Phenyl-(β)-naphtacridin $C_{10}H_6<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N\end{matrix}>C_{10}H_6$. Durch Behandeln von Benzoyl-β-dinaphtylamin oder eines Gemenges von β-Dinaphtylamin und Benzoësäure mit P_2O_5 (Claus, Richter Ber. 17, 1595) und durch Kochen von β-Dinaphtylamin mit Benzoylchlorid (Ris Ber. 17, 2030; Klopsch Ber. 18, 1586). Feine Nadeln. Schmp. 294° (Cl., R.), 297° (Ris). Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in Alkohol, Aether und kaltem Benzol, reichlich in siedendem Eisessig.

Acridon $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$. Durch Erwärmen von Phenylanthranilsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° (Graebe, Lagodzinski Ber. 25, 1734). Dicke, gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 350°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in Alkohol und Eisessig (mit Fluorescenz). Löslich in warmer concentrirter HCl.

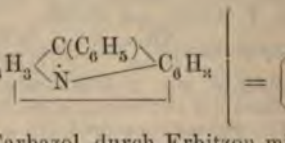
Diamidoacridon $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_2(NH_2)_2$. Durch Behandeln von Dinitrophenylamidoanthranilsäure mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (Jourdan Ber. 18, 1450). Platte Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 222—223°. Leicht löslich in heissem Alkohol, löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

Chlordiamidoacridon $C_6H_3Cl<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_2(NH_2)_2$. Aus Dinitrophenylamidochloranthranilsäure mit Zinnchlorür und alkoholischer HCl (Jourdan Ber. 18, 1452). Glänzende Krystalle. Schmp. 230°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn, löslich in Alkohol.

Acridon-p-sulfosäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_3.SO_3H$. Durch Behandeln von o-Anilido-m-sulfobenzoësäure mit concentrirter H_2SO_4 (Schöpff Ber. 25, 1980). In Wasser mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz löslich.

α-Methylacridon $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N(CH_3)\end{matrix}>C_6H_4$. Durch Eintragen von Acridiniumjodmethylat in eine alkalische Ferricyankaliumlösung (Decker J. pr. (2) 45, 193). Gelbe Nadeln. Schmp. 190°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Wasser. Löst sich in Mineralsäuren, die Lösung wird durch Wasser gefällt.

Ein δ-Phenylacridin, dessen seitliche Kerne mit einander in Diphenylbindung stehen, ist das

δ-Phenylcarbazacridin $C_6H_3<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N\end{matrix}>C_6H_3$ | =  (?) |. Die Verbindung ist aus Carbazol durch Erhitzen mit Benzoësäure und Chlorzink nach Art der gebräuchlichen Acridinsynthesen erhalten worden (Bizzarri, Gazz. chim. XX, 407 ff.); sie entsteht auch durch Erhitzen von Benzoylcarbazol mit $ZnCl_2$ auf 150° (ibid.) und durch Erhitzen von Benzamid mit Carbazol und P_2O_5 auf 150—160° (Bizzarri, Gazz. chim. XXI, 2, 351 ff.). Die Base bildet kleine glänzende Blättchen; färbt sich bei 150° grün und schmilzt bei 186,5°. Sie ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, $CHCl_3$ etc. Mit Methyljodid entsteht ein braunes Jodmethylat.

Wird Phenylcarbazacridin mit reducirenden Agentien behandelt, so verwandelt es sich in die

Hydroverbindung $C_6H_5CH<\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\end{matrix}>N-N<\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\end{matrix}>CHC_6H_5$ (ibid.). Gelblichweisse Blättchen. Schmp. 172°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, und Essigsäure. Besitzt keine basischen Eigenschaften. Geht durch Oxydationsmittel (aus Silbernitratlösung wird metallisches Silber gefällt) und Säuren in Phenylcarbazacridin über.

In analoger Weise wird durch Erhitzen von Carbazol mit Eisessig und $ZnCl_2$ im Rohr auf 150—155°

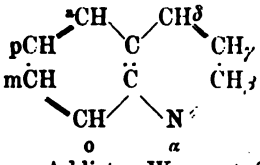
δ-Methylcarbazacridin $C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3)\\N\end{matrix}>C_6H_3$ erhalten. (Bizzarri Gazz. chim. XXI, 2, 158 ff.). Die Verbindung entsteht auch durch Erhitzen von Acetylcarbazol mit $ZnCl_2$ (ibid.) und von Carbazol mit Acetamid und P_2O_5 (B., Gazz. chim XXI, 2, 351—359). Weisses Pulver oder kleine Blättchen. Schmilzt bei 175—178°, zersetzt sich bei höherer Temperatur; unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich schwer löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schwache Base. Mit Zinkstaub und Eisessig bildet es eine

Hydroverbindung $CH_3CH<\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\end{matrix}>N-N<\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\end{matrix}>CHCH_3$. Weisses Krystallpulver. Schmp. 206°. Löst sich in Alkohol und wird durch Säuren in Methylcarbazacridin zurückverwandelt.

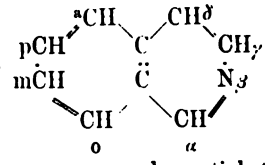
η) Isochinoline.

Die Stammsubstanz dieser Klasse von Verbindungen ist das zuerst von Hoogewerff und van Dorp (R. 4, 125, 285; 5, 305) aus dem Steinkohlentheer gewonnene Isochinolin. Die Verbindung ist dem normalen Chinolin isomer; sie unterscheidet sich von demselben durch die Stellung des Stickstoffatoms, das im normalen Chinolin eine der dem Benzolring benachbarten Stellen des Condensationskerns einnimmt, während es im Isochinolin vom Benzolkern durch eine Methenylgruppe getrennt ist.

Das Isomerieverhältniss entspricht den Formeln:

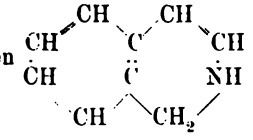
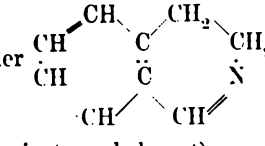


= Chinolin

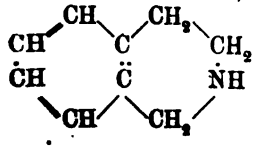


= Isochinolin.

Addirte Wasserstoffatome treten nur an den stickstoffhaltigen Kern und führen zur Bildung von Dihydro- und Tetrahydroisochinolinverbindungen,

die sich von den Stammformen  oder 

(**Dihydroisochinoline**, nur in Form von Ketoderivaten bekannt) und

 ableiten.

Derivate der Isochinoline entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome durch Alkyle, Nitro-, Amido-, Hydroxyl- und ähnliche Gruppen. Von den hydrirten Isochinolinen leiten sich durch Ersetzen zweier H-Atome durch ein O-Atom Ketoderivate ab, z. B. $C_6H_4\langle^{CH=C.C_6H_5}_{CO-NH}$, Isobenzalphtalimidin ($\gamma$-Phenylisocarbostyril) und $C_6H_4\langle^{CH_2-CO}_{CO-NH}$, Homo-o-phtalimid ($\alpha$-$\gamma$-Diketotetrahydroisochinolin).

Die wichtigsten Bildungsweisen des Isochinolins und seiner Derivate beruhen auf folgenden Methoden.

1. Benzylidenäthylamin $C_6H_5.CH:N.CH_2.CH_3$ spaltet, wenn es langsam durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte, zur Rothgluth erhitzte eiserne Röhre destillirt wird, Wassserstoff ab und bildet neben einander zwei basische Producte, die durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden (Pictet, Popovici Ber. 25, 733).

Die übergehende Verbindung ist Isochinolin C_9H_7N, die zurückbleibende wahrscheinlich Diisochinolin $(C_9H_6N)_2=C_{18}H_{12}N_2$.

2. Eine dankbare Methode zur Gewinnung von Isochinolinderivaten beruht auf der Umwandlung einer Reihe von δ-Lactonen.

Diese Lactone, wie Isobenzalphtalid $C_6H_4\langle^{CH=C.C_6H_5}_{CO-O}$, m- und p-Isoxylalphtalid, $C_6H_4\langle^{CH=C.C_6H_4.CH_3}_{CO-O}$, Isocumarincarbonsäure $C_6H_4\langle^{CH=C.CO_2H}_{CO-O}$, γ-Methylisocumarin $C_6H_4\langle^{CH=C.CH_3}_{CO-O}$ etc. tauschen beim Erwärmen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak das Lactonsauerstoffatom leicht und glatt gegen eine Imidgruppe aus. In den so entstehenden Verbindungen, Abkömmlingen des Isocarbostyrils $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{CO-NH}$ wird beim Erhitzen mit $POCl_3$ das Sauerstoffatom der CO-Gruppe in bekannter Weise durch 2 Chloratome ersetzt und gleichzeitig HCl abgespalten, wodurch Abkömmlinge des α-Chlorisochinolins $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{CCl=N}$ gebildet werden. Erhitzt man die letzteren mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170—230°, so gehen sie in halogenfreie Isochinoline über, welche man auch direct aus den Isocarbostyrilderivaten durch Zinkstaubdestillation erhalten kann.

Isobenzalphtalid, m- und p-Isoxylalphtalid werden auf folgende Weise erhalten:

Benzal-, m- und p-Xylalphtalid $C_6H_4\langle^{C=CH.C_6H_5}_{CO}{}^{O}$ und $C_6H_4\langle^{C=CH.C_6H_4.CH_3}_{CO}{}^{O}$ werden in Benzol oder $CHCl_3$ fein vertheilt, in die Lösung unter Abkühlung salpetrige Säure eingeleitet und die zunächst gebildeten Dinitrüre mit Alkohol oder Eisessig gekocht. Als Reactions-

producte werden Nitrobenzal- bezw. Xylalphtalid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}C(NO_2).C_6H_5\\ \quad\quad\quad\quad O\\ CO\end{matrix}\right.$ und $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}C(NO_2).C_7H_7\\ \quad\quad\quad\quad O\\ CO\end{matrix}\right.$ erhalten. Verreibt man diese Verbindungen mit rothem Phosphor und trägt das Gemisch in siedende Jodwasserstoffsäure ein, so gehen sie unter stürmischer Reaction in Benzal- und Xylalisophtalide $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}C.C_6H_5\\ CO{-}\dot{O}\end{matrix}\right.$, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}C.C_7H_7\\ CO{-}\dot{O}\end{matrix}\right.$ über (Ber. 18, 2445; 23, 3166; 24, 3473).

Isocumarincarbonsäure wird aus β-Naphtochinon $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ CO{-}\dot{C}O\end{matrix}\right.$ gewonnen. Dasselbe bildet beim Erhitzen mit unterchlorigsaurem Natrium oder besser mit Chlorkalklösung Oxyhydroisocumarincarbonsäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH){-}CH.COOH\\ CO{-\!-\!-}\dot{O}\end{matrix}\right.$, welche, mehrere Stunden mit Salzsäure auf 160—165° erhitzt, die Elemente des Wassers abspaltet und Isocumarincarbonsäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}C.CO_2H\\ CO{-}\dot{O}\end{matrix}\right.$ bildet (Ber. 25, 888, 1138, 1493).

γ-Methyl- und γ-Phenyl-δ-cyanisocumarin entstehen aus o-Cyanbenzylcyanid $CN.C_6H_4.CH_2{:}CN$ in folgender Weise: Die Wasserstoffatome der zwischen den beiden negativen Gruppen C_6H_4 und CN stehenden Methylengruppe können durch Säurereste ersetzt werden. Erhitzt man die Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so treten zwei Acetylgruppen an ihre Stelle und es entsteht die Verbindung $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CN)(CO.CH_3)_2\\ CN\end{matrix}\right.$.

Erwärmt man diesen Körper mit in Eisessig gelöster Salzsäure auf 180°, so geht er unter Verseifung beider Cyangruppen und unter Abspaltung der am Methylenkohlenstoff haftenden und eines Acetylrestes in γ-Methylisocumarin über: $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CN)(CO.CH_3)_2\\ CN\end{matrix}\right. + 5H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\ COOH\end{matrix}\right.$ (intermediäres Product) $+ CH_3COOH + CO_2 + 2NH_3$.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\ COOH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}C.CH_3\\ CO{-}\dot{O}\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Schüttelt man die alkalische Lösung des o-Cyanbenzylcyanids mit Benzoylchlorid, so wird ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch den Säurerest substituirt, gleichzeitig aber die am Benzolkern haftende Cyangruppe verseift und aus der intermediär gebildeten Säure die Elemente des Wassers abgespalten. Als Reactionsproduct erscheint γ-Phenyl-δ-cyanisocumarin gemäss den Formeln:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CN\\ CN\end{matrix}\right. + C_6H_5COCl + 2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CN).CO.C_6H_5\\ COOH\end{matrix}\right. + NH_4Cl$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CN).CO.C_6H_5\\ COOH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CN){=}C.C_6H_5\\ CO{-\!-\!-}\dot{O}\end{matrix}\right. + H_2O$$

(Ber. 25, 3563 ff.).

Der Austausch des Lactonsauerstoffs dieser Verbindungen gegen

die Imidgruppe bietet keine Schwierigkeiten. Isocumarincarbonsäure verwandelt sich schon beim Lösen in kaltem wässerigen Ammoniak, die übrigen beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in Isocarbostyrile, z. B.: $C_6H_4\langle^{CH=C\,.\,CO_2H}_{CO-O}$ + NH_3 = $C_6H_4\langle^{CH=C\,.\,CO_2H}_{CO-NH}$ + H_2O.

$C_6H_4\langle^{CH=C\,.\,C_6H_5}_{CO-O}$ + NH_3 = $C_6H_4\langle^{CH=C\,.\,C_6H_5}_{CO-NH}$ + H_2O.

Die Umwandlung dieser Isocarbostyrile durch Phosphoroxychlorid und Jodwasserstoffsäure und Phosphor (oder durch Destillation mit Zinkstaub) entspricht den Gleichungen:

$C_6H_4\langle^{CH=C\,.\,C_6H_5}_{CO-NH}$ + $POCl_3$ = $C_6H_4\langle^{CH=C\,.\,C_6H_5}_{CCl=N}$ + PO_2Cl + HCl.

$C_6H_4\langle^{CH=C\,.\,C_6H_5}_{CCl=N}$ + H_2 = $C_6H_4\langle^{CH=C\,.\,C_6H_5}_{CH=N}$ + HCl.

Erwärmt man die Diacetylverbindung des o-Cyanbenzylcyanids mit Natronlauge, so entsteht direct γ-Methyl-δ-cyanisocarbostyril. Im Laufe der Reaction wird eine Acetylgruppe abgespalten, die am Benzolkern haftende Cyangruppe in den Rest $CO\,.\,NH_2$ verwandelt und der intermediär entstehenden Verbindung $C_6H_4\langle^{CH(CN)\,.\,CO\,.\,CH_3}_{CO-NH_2}$ die Elemente des Wassers entzogen:

$C_6H_4\langle^{C(CN)\,.\,(COCH_3)_2}_{CN}$ + $2H_2O$ = $C_6H_4\langle^{CH(CN)COCH_3}_{CONH_2}$ + CH_3CO_2H.

$C_6H_4\langle^{CH(CN)\,.\,CO\,.\,CH_3}_{CO\,.\,NH_2}$ = $C_6H_4\langle^{C(CN)=C\,.\,CH_3}_{CO\text{——}NH}$ + H_2O.

Erwärmt man diese Verbindung mit alkoholischem Kali und Jodmethyl, so entsteht β-γ-Dimethyl-δ-cyanisocarbostyril $C_6H_4\langle^{C(CN)=C\,.\,CH_3}_{CO\text{——}N\,.\,CH_3}$, welches beim Kochen mit mässig starker Schwefelsäure die Cyangruppe abspaltet und in β-γ-Dimethylisocarbostyril $C_6H_4\langle^{CH=C\,.\,CH_3}_{CO-N\,.\,CH_3}$ übergeht (Ber. 25, 3567/68).

3. Ketoderivate des Tetrahydroisochinolins werden auf ähnliche Weise erhalten.

Phenylessig-o-carbonsäure (Homophtalsäure) $C_6H_4\langle^{CH_2\,.\,CO_2H}_{CO_2H}$ geht beim Erhitzen seines Ammoniaksalzes in Homophtalimid $C_6H_4\langle^{CH_2-CO}_{CO\text{——}NH}$, α-γ-Diketotetrahydroisochinolin über.

Behandelt man diese Verbindung mit Natriumalkoholat und Jodalkylen (Benzylchlorid), so werden beide Wasserstoffatome der in δ-Stellung befindlichen Methylengruppe substituirt und es entstehen Verbindungen der allgemeinen Form $C_6H_4\langle^{C(R)_2-CO}_{CO\text{——}NH}$ z. B. $C_6H_4\langle^{C(CH_3)_2-CO}_{CO\text{——}NH}$. Aus diesen dialkylirten Körpern werden durch nochmalige Behandlung mit Jodalkylen

und Natriumalkoholat unter Substitution der Imidgruppe trialkylirte Diketotetrahydroisochinoline gebildet:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,CO_2\,.\,NH_4\\CO_2\,.\,NH_4\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2-CO\\CO-NH\end{cases} + NH_3 + 2H_2O.$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,CO\\CO-NH\end{cases} + 2CH_3J = C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2-CO\\CO-NH\end{cases} + 2HJ.$$

$$C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2-CO\\CO-NH\end{cases} + CH_3J = C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2-CO\\CO-N\,.\,CH_3\end{cases} + HJ.$$

Monoalkylirte Diketotetrahydroisochinoline entstehen aus o-Cyanbenzylcyanid, welches beim Erwärmen mit Jodalkyl und Natriumalkoholat ein Wasserstoffatom der Methylengruppe gegen einen Alkylrest austauscht z. B.: $C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,CN\\CN\end{cases} + CH_3J = C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)\,.\,CN\\CN\end{cases} + HJ.$

Die entstehenden Dinitrile werden mit concentrirter Schwefelsäure auf 120—130° erwärmt, gehen hierbei intermediär in die entsprechenden Säureamide über und erleiden unter spontaner Abspaltung von NH_3 Condensation:

$$C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)CN\\CN\end{cases} + 2H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)CO\,.\,NH_2\\CO\,.\,NH_2\end{cases}$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)-CO\\CO-NH\end{cases} + NH_3.$$

Erhitzt man Diketotetrahydroisochinolin oder die Monosubstitutionsproducte desselben mit Phosphoroxychlorid auf 150—170°, so entstehen Chlorsubstitutionsproducte des Isochinolins, aus Diketotetrahydroisochinolin auch ein chlorirtes Oxyisochinolin. $C_6H_4\begin{cases}CH_2-CO\\CO-NH\end{cases}$ geht in $C_6H_4\begin{cases}CH=CCl\\CCl=N\end{cases}$ und $C_6H_4\begin{cases}CH=C(OH)\\CCl=N\end{cases}$ über; $C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)-CO\\CO-NH\end{cases}$ liefert $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)=CCl\\CCl-N\end{cases}$.

Diese Chlorderivate werden durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 230° oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° unter Abspaltung von Salzsäure zu Isochinolinbasen reducirt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CCl\\CCl=N\end{cases} + 2H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\CH=N\end{cases} + 2HCl.$$

Die Isochinolinbasen entstehen auch direct aus Diketotetrahydroisochinolin und seinen Monoalkylderivaten, wenn die Verbindungen der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom unterworfen werden.

Behandelt man das Dimethylsubstitutionsproduct des Diketotetrahydroisochinolins $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2-CO\\CO-NH\end{cases}$ in der angegebenen Weise mit Phosphoroxychlorid, so lagert sich die Gruppe $C(CH_3)_2$ in $CH\,.\,C_2H_5$ um und es entsteht α-γ-Dichlor-δ-äthylisochinolin, $C_6H_4\begin{cases}C(C_2H_5)=CCl\\CCl-N\end{cases}$, welches in normaler Weise in δ-Aethylisochinolin übergeführt werden kann.

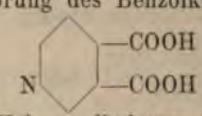
Destillirt man dagegen Dimethyl- oder Trimethyldiketotetrahydroiso-

chinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2-CO\\CO\text{———}\dot{N}H\end{matrix}\right.$ und $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2-CO\\CO\text{———}\dot{N}.CH_3\end{matrix}\right.$ mit Zinkstaub, so spaltet die dimethylirte Verbindung eine, das Trialkylderivat zwei Methyle ab und es entsteht in beiden Fällen δ-Methylisochinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\CH\text{═══}\dot{N}\end{matrix}\right.$.

Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Verbindungen der Isochinolinreihe zumeist fest und krystallinisch. Von den zur Zeit bekannten Verbindungen konnten nur δ-Methylisochinolin und Tetrahydroisochinolin nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Die Mehrzahl der bekannten Isochinoline kann unzersetzt destillirt oder sublimirt werden.

Ihrem chemischen Verhalten nach sind die einfachen Isochinolinverbindungen wie $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\CH=\dot{N}\end{matrix}\right.$, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=C.CH_3\\CH=\dot{N}\end{matrix}\right.$, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=C.C_6H_5\\CH=\dot{N}\end{matrix}\right.$ tertiäre Basen, welche mit Säuren beständige krystallinische Salze bilden und sich mit Jodalkylen zu Ammoniumjodiden vereinigen, die durch Alkalien zersetzt werden. Aus den Lösungen der Salze werden durch Salze der Schwermetalle schwer lösliche Doppelverbindungen gefällt. Mit Brom vereinigt sich Isochinolin in ätherischer oder Chloroformlösung zu einem Dibromid, welches sich beim Erhitzen auf 180—200° in bromwasserstoffsaures Bromisochinolin umlagert.

Saure Oxydationsmittel verwandeln das Isochinolin gleichzeitig in zwei Producte, es bildet sich, indem der stickstoffhaltige Kern zerstört wird, Phtalsäure und unter Zerstörung des Benzolkerns Cinchomeronsäure



Dagegen wird in den Halogenalkylaten des Isochinolins stets nur der stickstoffhaltige Kern angegriffen; es enstehen β-substituirte Phtalimide $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NR$.

Behandelt man die Isochinolinbasen mit reducirenden Agentien, wie Sn und HCl, Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol, so bilden sich unter Anlagerung von 4H-Atomen an den Pyridinring Tetrahydroproducte, secundäre starke Basen, die mit Säuren sehr beständige Salze bilden, an der Luft CO_2 anziehen und durch salpetrige Säure in Nitrosoamine verwandelt werden.

Eintretende Halogenatome setzen den basischen Charakter der Isochinoline stark herab. Monobromisochinolin bildet zwar noch mit Säuren beständige Salze, dagegen wird die Lösung des γ-Chlorisochinolins durch Wasser zersetzt und α-γ-Dichlorisochinolin verbindet sich nicht mehr mit Säuren. Die in α-Stellung befindlichen Halogenatome werden bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten gegen Alkoholreste ausgetauscht; beispielsweise geht α-γ-Dichlorisochinolin durch Erhitzen mit Natriummethylat in Methylalkohol in α-Methoxy-γ-chlorisochinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\text{═══}CCl\\C(OCH_3)=\dot{N}\end{matrix}\right.$ über.

Die hydroxylirten Isochinolinbasen, wie Isocarbostyril $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{CO-NH}$ oder $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{C(OH)=N}$ besitzen nur schwach basische Eigenschaften. Sie lösen sich in concentrirten Mineralsäuren, werden aber aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt. Anderseits besitzen sie den schwach sauren Charakter der Phenole, indem sie sich in verdünnten kaustischen, nicht aber in kohlensauren Alkalien oder Ammoniak lösen. Die Aether der Verbindungen, die fast ausschliesslich aus den entsprechenden α-Chlorproducten erhalten worden sind, entsprechen meist den Hydroxylformeln z. B. $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{C(OR)=N}$. Sie sind in Alkalien unlöslich.

Homophtalimid $C_6H_4\langle^{CH_2-CO}_{CO}\rangle NH$ besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, es ist in Säuren unlöslich, löst sich dagegen in Alkalien und bildet ein krystallisirtes Na-Salz. Die beiden Wasserstoffatome der in δ-Stellung befindlichen CH_2-Gruppe können, wie schon oben erwähnt, bei der Einwirkung von Alkali und Alkyljodiden durch zwei Alkyle ersetzt werden, bei fernerer Alkylirung wird auch das H-Atom der Imidgruppe substituirt. In ähnlicher Weise werden die beiden H-Atome der CH_2-Gruppe auch durch zweiwerthige Reste ersetzt; wird z. B. Homophtalimid mit Benzaldehyd behandelt, so bildet sich unter Abspaltung der Elemente des Wassers Benzalhomophtalimid $C_6H_4\langle^{C(=CHC_6H_5)-CO}_{CO-NH}$. Die dialkylirten Homophtalimide sind noch (mit Ausnahme von $C_6H_4\langle^{C(C_7H_7)_2-CO}_{CO-NH}\rangle$) in Alkali löslich, die Trisubstitutionsproducte, wie $C_6H_4\langle^{C(CH_3)_2-CO}_{CO-N(CH_3)}$, besitzen keine sauren Eigenschaften mehr. Wird Homophtalimid oder seine Substitutionsproducte mit rauchender Salzsäure auf 200° erhitzt, so wird der stickstoffhaltige Ring geöffnet und unter Abspaltung von Salmiak die entsprechende Homophtalsäure gebildet

$$C_6H_4\langle^{C(CH_3)_2.CO}_{CO-NH} + 2H_2O + HCl = C_6H_4\langle^{C(CH_3)_2-COOH}_{COOH} + NH_4Cl.$$

Die Wirkung der Phosphorchloride auf Homophtalimid und seine Homologen ist vorher erwähnt.

Die wenigen derzeit bekannten Carbonsäuren der Isochinolinreihe besitzen neben den sauren auch schwach basische Eigenschaften.

Dimethoxylisochinolincarbonsäure bildet mit Basen und Säuren Salze, doch werden die mit den Säuren gebildeten durch Wasser zersetzt; Isocarbostyrilcarbonsäure löst sich in concentrirten Mineralsäuren, wird aber aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

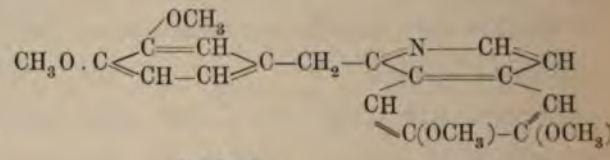
Durch neuere Untersuchungen ist nachgewiesen worden, dass eine Anzahl natürlich vorkommender Alkaloïde nahe verwandtschaftliche Beziehungen zum Isochinolin besitzt, so dass dieser Base wohl eine wichtige Rolle bei

dem durch die Lebensthätigkeit einer Reihe von Pflanzen bedingten Abbau der Eiweisskörper zuzuschreiben ist.

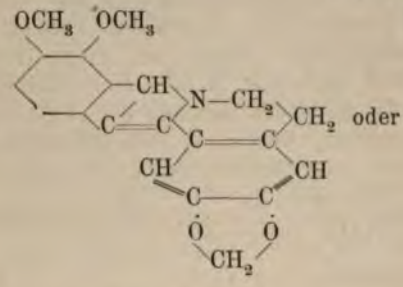
Die Zugehörigkeit zur Isochinolinreihe ist festgestellt beim Papaverin (Goldschmiedt M. 6, 372, 667, 954; 7, 485; 8, 510; 9, 327, 349, 762, 778), Berberin (W. H. Perkin Chem. Soc. 55, 63—90; 57, 991—1106), Hydrastin (s. bes. Freund, Ann. 271, 311—408) und Narcotin (Roser, Ann. 245, 311—326; 247, 167—177; 249, 156—172; 254, 334—368).

Die Constitution der Verbindungen wird durch die folgenden Formeln ausgedrückt:

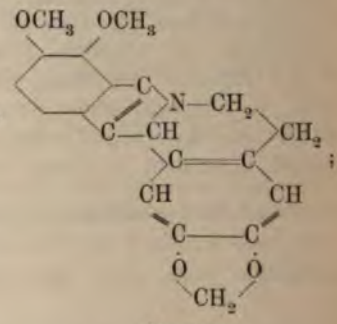
Papaverin:



Berberin:

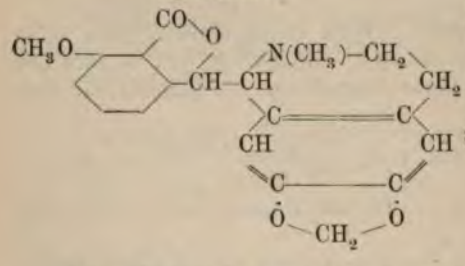


oder



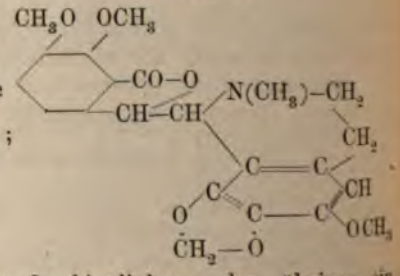
;

Hydrastin:

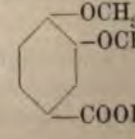


;

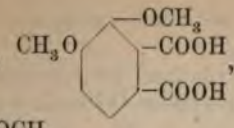
Narcotin:

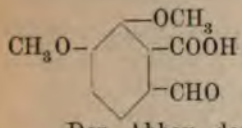


Dem Papaverin liegt ein normaler Isochinolinkern, den übrigen ein Tetrahydroisochinolinrest zu Grunde. Als Substituenten derselben stehen in m-, p- und a-Stellung Methoxyl und Methylenoxygruppen. Die mit dem Isochinolinrest verbundene Gruppe steht in nächster Beziehung zu den methylirten aromatischen o-Dioxycarbonsäuren. Durch geeignete Spaltungsmethoden ist aus Papaverin Veratrumsäure

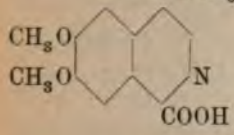


, aus Berberin

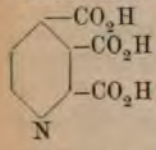
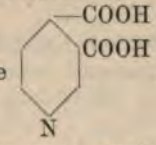
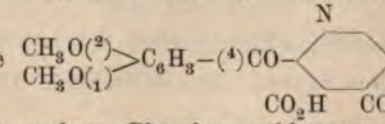
Hemipinsäure  , aus Hydrastin und Narcotin Opiansäure

 erhalten worden.

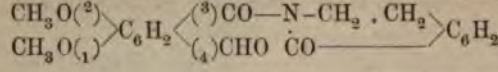
Der Abbau der Verbindungen hat im Einzelnen folgende Resultate ergeben: Papaverin zerfällt, wenn es der Oxydation mit MnO_4K in alkalischer Lösung unterworfen wird, entweder in Dimethylbrenzcatechin $C_6H_4<^{OCH_3(1)}_{OCH_3(2)}$ und m-p-Dimethoxyisochinolin-α-carbonsäure

 oder in Veratrumsäure $C_6H_3<^{OCH_3\,(1)}_{OCH_3\,(2)}{}_{COOH(4)}$ und m-p-Dimethoxyisochinolin $(CH_3O)_2C_6H_2<^{CH=CH}_{CH=N}$.

m-p-Dimethoxyisochinolincarbonsäure verwandelt sich bei weiterer Oxydation unter Zerstörung des Benzolkerns in α-β-γ-Pyridintricarbonsäure

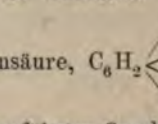
 und unter Verbrennung des stickstoffhaltigen Kerns in eine isomere (Meta-) Hemipinsäure (oder deren Imid) $CH_3O(^2)_{CH_3O(_1)}>C_6H_2<^{COOH(^4)}_{COOH(^5)}$, welche auch aus dem m-p-Dimethoxyisochinolin durch weitere Oxydation gewonnen wird. Durch Verbrennung des Benzolkerns erhält man aus dieser Base Cinchomeronsäure  . — In saurer Lösung wird Papaverin durch Kaliumpermanganat zunächst in ein Oxydationsproduct mit gleicher Anzahl von C-Atomen verwandelt, indem die den Isochinolin- und den Brenzcatechinrest verbindende Methylengruppe dem Verhalten der Diphenylmethanderivate entsprechend in die Ketogruppe CO verwandelt wird. Es entsteht auf diese Weise das sogenannte Papaveraldin, welches mit NH_2.OH und Phenylhydrazin in der Art der normalen Ketone reagirt. Weitere Oxydation führt diese Verbindung unter Zerstörung des Benzolkerns des Isochinolinrestes in Papaverinsäure  über. Mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhitzt, spaltet

welche beim Erhitzen auf 180—200° in das dem Berberal isomere Isoberberal

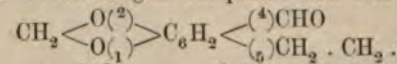


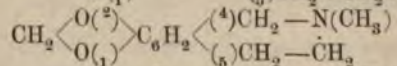
übergeht.

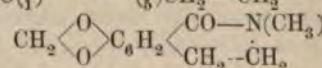
Die Constitution des Hydrastins ist auf folgende Weise ermittelt worden:

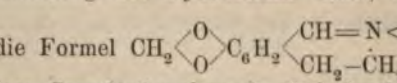
Energische Oxydation des Alkaloïds mit übermangansaurem Kali in saurer Lösung führt zu Opiansäure,  ; bei gemässigter, mit verdünnter Salpetersäure ausgeführter Oxydation entsteht neben dieser Säure eine basische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{15}NO_3$, Hydrastinin.

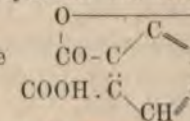
Letzteres, ein völliges Analogon des unter den Oxydationsproducten des Narkotins auftretenden Cotarnins und von diesem nur durch den Mindergehalt der Gruppe CH_3O (an deren Stelle das Hydrastinin ein H-Atom enthält) verschieden, zeigt die typischen Reactionen eines aromatischen Aldehyds. Es verbindet sich mit Hydroxylamin zu einem Oxim und wird durch heisse wässerige Kalilauge in ein Reductionsproduct Hydrohydrastinin $C_{11}H_{15}NO_2$ und ein Oxydationsproduct Oxyhydrastinin $C_{11}H_{13}NO_3$ zerlegt. Das Reductionsproduct, welches auch aus Hydrastinin durch Zinkstaub und Salzsäure oder durch Natriumamalgam erhalten wird, entspricht dem zugehörigen Alkohol, das Oxydationsproduct, das auch durch Oxydation des Hydrastinins entsteht, der zugehörigen Säure. Beide Producte spalten jedoch im Moment des Entstehens die Elemente des Wassers ab. Hydro- und Oxyhydrastinin enthalten daher im Gegensatz zum Hydrastinin einen ringförmig geschlossenen stickstoffhaltigen Condensationskern. Die Constitution der drei Verbindungen entspricht den Formeln:

 Hydrastinin;

 (Hydrohydrastinin) und

 (Oxyhydrastinin).

Die gleiche Ringschliessung findet bei der unter Wasseraustritt erfolgenden Salzbildung des Hydrastinins statt; beispielsweise wird das HCl-Salz durch die Formel  ausgedrückt.

Diese Constitutionsformeln sind durch das Verhalten des Hydrastinins gegen Oxydationsmittel und gegen Alkylhaloïde begründet worden. Hydrastinin verwandelt sich bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 in die von Wöhler entdeckte Apophyllensäure  ; das aus ihm entstehende Oxyhydrastinin wird von alkalischer Permanganatlösung in Hydrastininsäure

$C_{11}H_9N$, letztere durch HNO_3 in eine Verbindung $C_{10}H_7NO_4$ übergeführt, welche durch anhaltendes Erhitzen mit KHO in Methylamin und die zweibasische Hydrastsäure gespalten wird, die durch ihr Verhalten bei der Anhydrisirung und der Imidbildung, sowie durch ihre Reactionsfähigkeit gegen Resorcin unschwer als ortho-Dicarbonsäure erkannt wird.

Beim Eintragen in rauchende HNO_3 verwandelt sich diese Säure in das auch aus Piperonylsäure $CH_2<^{O(^2)}_{O(_1)}>C_6H_3.(^4)COOH$ entstehende Product $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2(NO_2)_2$; durch energische Einwirkung von PCl_5 wird sie in die auch aus dem Papaverin erhaltene Normetahemipinsäure

$$(^2)OH\atop(_1)OH>C_6H_2<COOH(^4)\atop COOH(_5)$$

übergeführt.

Die Hydrastsäure besitzt demnach die Zusammensetzung

$$CH_2<^{(^2)O}_{(_1)O}>C_6H_2<^{(^4)COOH}_{(_5)COOH};$$

die Verbindung $C_{10}H_7NO_4$ stellt ihr Methylimid dar. Hydrastinin, für welches durch die oben angeführten Untersuchungen die Formel

$$CH_2<^{(^2)O}_{(_1)O}>C_6H_2<^{(^4)CHO}_{(_5)C_3H_8N}$$

und die Existenz der Gruppe $N.CH_3$ festgestellt war, reagirt mit 2 Molecülen Jodmethyl unter Bildung eines unverändert die typischen Aldehydreactionen zeigenden Ammoniumjodids, welches beim Erwärmen mit Kalilauge Trimethylamin abspaltet und in die Verbindung $C_{10}H_8O_3 = CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CHO}_{C_2H_3}$ (Aldehydgruppe durch Hydrazonbildung nachgewiesen; giebt bei der Oxydation Hydrastsäure) übergeht. Das Verhalten ist das eines secundären Amins. Die Formel des Hydrastinins war demnach in $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CHO}_{C_2H_4}.NHCH_3$ aufzulösen.

Die Oxydation des Hydrastinins zum Methylhydrastimid ist ein völliges Analogon der auf gleiche Weise ausgeführten Ueberführung des Isochinolins und seiner Homologen in Phtalimid und substituirte Phtalimide.

Die wahrscheinlichere der beiden noch möglichen Formeln

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CHO}_{CH_2.CH_2.NHCH_3}$$

und $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CHO}_{CH(CH_3)-NHCH_3}$

ist demnach die erstere, die auch den übrigen Umsetzungen am besten Rechnung trägt.

Mit Rücksicht auf das lactonartige Verhalten des Hydrastins und seine Beziehungen zu dem auch aus Berberin erhaltenen Oxyhydrastinin folgt aus den erwähnten Untersuchungsresultaten die oben angegebene Constitutionsformel.

Die Constitutionsformel des Narcotins ist in folgender Weise ermittelt worden. Erhitzt man das Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$ mit Salzsäure im Rohr, so

treten successive 3 Methylgruppen aus unter Bildung von Dimethylnornarcotin, Methylnornarcotin und Nornarcotin. Jodwasserstoffsäure eliminirt alle drei Gruppen gleichzeitig. — Gemässigte Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure spaltet das Narcotin in Opiansäure und Cotarnin: $C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{15}NO_4$.

Von den drei nachgewiesenen Methoxylgruppen gehören demnach zwei einem Kohlenstoffring, eine dem stickstoffhaltigem Kern an.

Cotarnin besitzt die Zusammensetzung $C_8H_6O_3{<}^{CHO}_{CH_2 . CH_2 . NH(CH_3)}$ einer secundären Base, welche bei der Einwirkung von Jodmethyl ein Wasserstoffatom gegen eine Methylgruppe austauscht und zugleich CH_3J addirt;

$$C_{12}H_{15}NO_4 + 2CH_3J = C_8H_6O_3{<}^{CHO}_{CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_3J}$$

Das Product der Einwirkung des Jodmethyls spaltet beim Erwärmen Trimethylamin und HJ ab und geht in Cotarnon $C_8H_6O_3{<}^{CHO}_{CH=CH_2}$ über.

Cotarnon bildet mit Hydroxylamin das Oxim $C_8H_6O_3{<}^{CH=NOH}_{CH=CH_2}$ und durch Oxydation die zweibasische Cotarninsäure, die durch die Leichtigkeit der Anhydridbildung ihre Zugehörigkeit zur Phtalsäurereihe zu erkennen giebt.

Wird das sogenannte Cotarninmethinmethylchlorid

$$C_8H_6O_3{<}^{CHO}_{CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_3Cl}$$

mit alkoholischem HCl-Hydroxylamin erwärmt, so entsteht das Nitril

$$C_8H_6O_3{<}^{CN}_{CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_3Cl}$$

das beim Erwärmen mit NaOH in Cotarnonitril $C_8H_6O_3{<}^{CN}_{CH=CH_2}$ übergeht.

Die Salze des Cotarnins werden unter Wasseraustritt und Verlust der aldehydischen Eigenschaften gebildet. Sie entstehen demnach nach dem Schema:

$$C_8H_6O_3{<}^{CHO}_{CH_2 . CH_2 . NHCH_3} + HCl = C_8H_6O_3{<}^{CH=N{<}^{CH_3}_{Cl}}_{CH_2-CH_2} + H_2O.$$

Der Nachweis des Methylenrestes im Cotarnin wird endlich durch Erhitzen der Cotarninsäure mit Jodwasserstoffsäure erbracht, wodurch ausser dem schon früher nachgewiesenen Methylrest der Methoxylgruppe auch eine Methylengruppe abgespalten und die Säure $C_6H{<}^{(^3)OH}_{(^2)OH}{<}^{(^1)OH}{-}C_6H{<}^{(^4)COOH}_{(^5)COOH}$ gebildet wird.

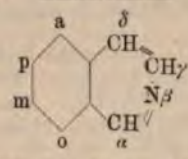
Aus den Bromirungsproducten ist endlich die Stellung der Methylenoxy- und Methoxylgruppen im Benzolring geschlossen worden (Ann. 254, 353).

Endlich lässt die unter Aufnahme zweier H-Atome vor sich gehende Spaltung des Narcotins in das Lacton Mekonin und Hydrocotarnin und der Nachweis der durch 3 Methyl- und eine Methoxylgruppe bewirkten Bindung von 5 O-Atomen nur einen Kohlenstoffrest (nicht ein O-Atom) als verbindendes Glied des Mekonin- und Isochinolinrestes zu, sodass die nur kurz angedeuteten Untersuchungen die Constitution des Narcotins mit ziemlicher

Sicherheit aufgeklärt haben (s. bes. Roser Ann. 245, 311—326; 247, 167—177; 249, 156—172; 254, 334—368).

In alkoholischer Lösung wirkt Jodmethyl in etwas anderer Weise auf Cotarnin als oben angegeben. Die Reaction vollzieht sich in diesem Fall unter Mitwirkung des als Lösungsmittel dienenden Alkohols. Es bildet sich z. B. aus Cotarnin, Methyljodid und Methylalkohol die Verbindung:

$$C_8H_6O_3\begin{cases}CHO\\CH_2\cdot NHCH_3\end{cases} + CH_3OH + CH_3J = C_8H_6O_3\begin{cases}CH(OCH_3)-N(CH_3)_2J\\CH_2\text{———}CH_2\end{cases} + H_2O.$$



Isochinolin $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\CH=N\end{cases}=C_9H_7N$. Findet sich im Steinkohlentheer (Hoogewerff, Dorp R. 4, 125; 5, 305; Dewar J. 1880, 949). Entsteht beim 5stündigen Erhitzen von Dichlorisochinolin mit Jodwasserstoffsäure auf 230° (Gabriel Ber. 19, 2361), durch Erhitzen von Homophtalimid mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (Le Blanc Ber. 21, 2299); durch Destillation von Isocarbostyrilcarbonsäure über Zinkstaub (Bamberger, Kitschelt Ber. 25, 1146; Zincke Ber. 25, 1497); durch Destillation von Benzylidenäthylamin durch eine rothglühende Röhre (Pictet, Popovici Ber. 25, 734). Krystallisirt in Tafeln. Schmp. 22—23° (H., D.), 23—24° (P., P.). Sdp. 240,5° bei 763 mm. Mit Wasserdampf flüchtig.

Dibromid $C_9H_7NBr_2$ (Additionsproduct). Durch Behandeln von Isochinolin mit ätherischer oder chloroformischer Bromlösung (Edinger, Bossung J. pr. (2) 43, 191). Gelblich. Schmp. 82°. Leicht zersetzlich.

Jodmethylat $C_9H_7N.CH_3J + H_2O$. Gelbe flache Nadeln (Hoogewerff, Dorp R. 5, 307). Schmp. 159° (J. pr. (2) 38, 492).

Jodäthylat $C_9H_7N.C_2H_5J$ (Hoogewerff, Dorp R. 5, 308; Gabriel Ber. 19, 2363). Goldgelbe Blättchen.

Chlorbenzylat $C_9H_7N.C_7H_7Cl$ (Goldschmiedt M. 9, 678). Krystallisirt schwierig. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Isochinolinphenacylbromid $C_9H_7N.C_6H_5COCH_2Br$. Durch Einwirkung von Bromacetophenon in Benzol auf Isochinolin (Goldschmiedt M. 9, 680). Prismen. Schmp. 205°.

Tetrahydroisochinolin $C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\CH_2-NH\end{cases}$. Durch Erhitzen von Isochinolin mit Zinn und rauchender HCl (Hoogewerff, Dorp R. 5, 310). Flüssig. Sdp. 232—233°. Absorbirt CO_2. Reducirt Silberlösung.

γ-Chlorisochinolin $C_6H_4\begin{cases}CH=CCl\\CH=N\end{cases}$ (?). Durch 3stündiges Erhitzen von Dichlorisochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—170° oder durch Behandeln desselben mit Sn und HCl (Gabriel Ber. 19, 1656, 2356). Lange Nadeln. Schmp. 47—48°. Sdp. 280—281° bei 752 mm. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

α·γ-Dichlorisochinolin $C_6H_4\begin{cases}CH=CCl\\CCl=N\end{cases}$. Durch Erhitzen von Homophtalimid mit $POCl_3$ auf 150—170° (Gabriel Ber. 19, 1655, 2355). Lange flache Nadeln. Schmp. 122—123°. Sdp. 305—307°. Sublimirt. Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, $CHCl_3$ und heissem Alkohol.

Py-Bromisochinolin C_9H_6BrN. Durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Isochinolindibromid auf 180—200° (Edinger, Bossung J. pr. (2) 43, 191). Strahlige

Krystalle. Schmp. 40°. Siedet unzersetzt bei 280—285°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Wasser, Aether etc. Liefert bei der Oxydation Brompyridincarbonsäure.

Jodmethylat $C_9H_6BrN.CH_3J$. Gelbe Krystalle. Schmp. 233°.

Chlorbenzylat $C_9H_6BrN.C_7H_7Cl$. Aus Bromisochinolin und Benzylchlorid bei 140° (J. pr. (2) 43, 193). Krystalle. Schmp. 115°.

Dibromisochinolin $C_9H_5Br_2N$. Durch Diazotiren von Amidobromisochinolin und Behandeln des Products mit Kupferbromür (Edinger, Bossung J. pr. (2) 43, 199). Weisse Flocken. Schmp. 138°. Mit Wasserdampf flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, löslich in Mineralsäuren.

Nitrobromisochinolin $C_9H_5(NO_2)BrN$. Aus Bromisochinolin durch Salpeter-Schwefelsäure (Edinger, Bossung J. pr. (2) 43, 195). Weisse Nadeln. Schmp. 173°. Sublimirt leicht. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem und in Wasser.

Jodmethylat $C_9H_5(NO_2)BrN.CH_3J$. Rothgelbe Nadeln. Schmp. 262°.

Isomeres Nitrobromisochinolin $C_9H_5(NO_2)BrN$. Entsteht neben der vorstehenden Verbindung (E., B. J. pr. (2) 43, 197). Weisse Flocken. Schmp. 158°. In heissem Wasser, Alkohol, Eisessig und verdünnten Säuren löslich.

Amidobromisochinolin $C_9H_5(NH_2)BrN$. Aus der Nitroverbindung (Schmp. 173°) durch $SnCl_2$ und alkoholische Salzsäure (E., B. J. pr. (2) 43, 198). Schmp. 136°. Sublimirt. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, heissem Wasser und in verdünnten Säuren (mit rother Farbe).

Jodmethylat $C_9H_5(NH_2)BrN.CH_3J$. Rothe Nädelchen. Schmp. 243°.

Isochinolinsulfosäuren $C_9H_7NSO_3$. Beim Erwärmen von 1 Theil Isochinolin mit 2 Theilen rauchender H_2SO_4 werden 2 isomere Säuren α- und β- gebildet (Hoogewerff. Dorp R. 5, 308). Das Barytsalz der α-Säure bildet Nadeln und ist in Wasser leichter löslich als das pulverige Salz der β-Säure.

Diisochinolin $C_{18}H_{12}N_2$ (?). Entsteht neben Isochinolin bei der Destillation von Benzylidenäthylamin durch rothglühende Röhren (Pictet, Popovici Ber. 25, 735). Oelig. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Das hellgelbe Chloroplatinat schmilzt bei 177°.

α-Methylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\C(CH_3)=\dot{N}\end{matrix}$ Durch Destillation von Papaverolin über Zinkstaub im Wasserstoffstrom (Krauss M. 11, 350 ff.). Oel. Das Platindoppelsalz krystallisirt mit $1^1/_2$ H_2O und schmilzt bei 229°.

γ-Methylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\CH=\dot{N}\end{matrix}$. Durch 3stündiges Erhitzen von α-Chlor-γ-methylisocarbostyril mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170—180° oder durch Destillation von γ-Methylisocarbostyril mit Zinkstaub (Gabriel, Neumann Ber. 25, 2770). Farblose Krystalle. Schmp. 68°. Sdp. 246° bei 761 mm. Mit Wasserdampf flüchtig.

α-Chlor-γ-methylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\CCl=\dot{N}\end{matrix}$. Durch Kochen von γ-Methylisocarbostyril mit $POCl_3$ (Gabriel, Neumann Ber. 25, 3569). Strahlige Krystalle. Schmp. 35—36°. Sdp. 280—281° bei 757 mm. Löst sich in Säuren, riecht angenehm blumenartig.

δ-Methylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\CH=\dot{N}\end{matrix}$. Durch Destillation von Dimethylhomophtalimid oder Dimethylhomophtalmethylimid mit Zinkstaub in Wasserstoffstrom (Le Blanc Ber. 21, 2300). Flüssig. Sdp. 256°.

α-γ-Dichlor-δ-methylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=CCl\\CCl=\dot{N}\end{matrix}$. Durch 4stündiges Erhitzen von δ-Methylhomo-o-phtalimid mit $POCl_3$ auf 190—200° (Gabriel Ber. 20, 2504). Lange flache Nadeln. Schmp. 101—102°.

δ-Aethylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)=CH\\CH=\dot{N}\end{matrix}$. Durch 3stündiges Erhitzen von Dichloräthylisochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200—210° (Gabriel Ber. 20, 1207). Krystalle. Schmp. 63,5—65°. Sdp. 274—275°.

Chlor-δ-äthylisochinolin $C_{11}H_{10}ClN$. Durch Kochen von Dichloräthylisochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Gabriel Ber. 20, 1206). Schmp. 78—80°. Löst sich in concentrirter HCl.

α-γ-Dichlor-δ-äthylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)=CCl\\CCl=\dot{N}\end{matrix}$. Durch 5stündiges Erhitzen von δ-Dimethylhomophtalimid mit $POCl_3$ auf 200—210° (Gabriel Ber. 20, 1206). Lange Nadeln. Schmp. 165—166°.

Dibenzyldiisochinolin $(C_{18}H_{12}N)_2$. Durch Destillation von Papaverolin über Zinkstaub im Wasserstoffstrom (Krauss M. 11, 350—362). Hellgelbe Krystalle. Schmp. 234—235°. Löslich in Alkohol und Ligroïn, unlöslich in verdünnter HCl.

Isochinolinroth $C_{26}H_{19}ClN_2=C_6H_5CCl(C_9H_6N).CH_2.C_9H_6N$. Durch Erhitzen eines Gemenges von Isochinolin, Chinaldin, Benzotrichlorid und $ZnCl_2$ auf 120° (Hofmann Ber. 20, 9). Rothbraune monocline Prismen mit grünlichem Metallglanz. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren.

γ-Phenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_6H_5\\CH=\dot{N}\end{matrix}$. Durch 3stündiges Erhitzen von α-Chlor-γ-phenylisochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° (Gabriel Ber. 18, 3473), durch Destillation von Phtalimid über Zinkstaub (Gabriel Ber. 13, 1684; 18, 3478) und durch Destillation von γ-Phenylisocarbostyril mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (Gabriel, Neumann Ber. 25, 3573). Rhombische Blättchen. Schmp. 103—105°. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Tetrahydro-γ-phenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CHC_6H_5\\CH_2-\dot{N}H\end{matrix}$. Durch Kochen von Chlor- und Dichlorphenylisochinolin mit Alkohol und Natriumamalgam (Gabriel Ber. 18, 3479). Glasglänzende Krystalle. Schmp. 45—48°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

α-Chlor-γ-phenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_6H_5\\CCl=\dot{N}\end{matrix}$. Durch Erwärmen von Isobenzalphtalimidin mit $POCl_3$ (Gabriel Ber. 18, 3473). Nadeln. Schmp. 77°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, etwas schwerer in Alkohol.

δ-Chlor-γ-phenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CCl=C.C_6H_5\\CH=\dot{N}\end{matrix}$. Durch einstündiges Kochen von Phenyldichlorisochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Gabriel Ber. 18, 3475). Glänzende Säulchen. Schmp. 68—70°.

α-δ-Dichlor-γ-phenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CCl=C.C_6H_5\\CCl=\dot{N}\end{matrix}$. Durch 3stündiges Erwärmen von Isobenzalphtalimidin oder α-Chlor-γ-phenylisochinolin mit PCl_5 auf 100° (Gabriel Ber. 18, 2450, 3473). Schmp. 162—163°. Wenig löslich in kaltem Alkohol

α-Chlor-δ-nitro-γ-phenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(NO_2)=C.C_6H_5\\CCl=\dot{N}\end{matrix}$. Durch Kochen von Nitroisobenzalphtalimidin mit $POCl_3$ und PCl_5 (Gabriel Ber. 19, 834). Kurze Nadeln. Schmp. 155—156°. Leicht löslich in heissem Eisessig, Benzol und $CHCl_3$, ziemlich leicht in CS_2 und Aether, schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

δ-Amido-γ-phenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(NH_2)=C.C_6H_5\\CH=\dot{N}\end{matrix}$. Durch Kochen von α-Chlor-nitrophenylisochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Gabriel Ber. 19, 834). Gelbe Blättchen oder Nadelbüschel. Schmp. ca. 100°. Löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol.

α-Phenylamido-γ-phenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_6H_5\\C(NHC_6H_5)=\dot{N}\end{matrix}$. Durch Erhitzen von Chlorphenylisochinolin mit Anilin (Ephraïm Ber. 25, 2709). Weisse Nadeln. Schmp. 126°. Löslich in Alkohol.

α-Phenylhydrazo-γ-phenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_6H_5\\C(N_2H_2C_6H_5)=\dot{N}\end{matrix}$. Durch Er-

wärmen von Chlorphenylisochinolin mit Phenylhydrazin (Ephraïm Ber. 25, 2709). Nadeln. Schmp. 185°. Löslich in Alkohol.

γ-(m)-Tolylisochinolin $C_6H_4\langle^{CH=C.(^1)C_6H_4.(^3)CH_3}_{CH=\dot{N}}$. Durch Erhitzen von Chlortolylisochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Heilmann Ber. 23, 3168). Lange Nadeln. Schmp. 51—52°. Löslich in Alkohol und Aether.

α-Chlor-γ-(m)-tolylisochinolin $C_6H_4\langle^{CH=C.C_7H_7}_{CCl=\dot{N}}$. Aus Isoxylalphtalimidin durch $POCl_3$ (Heilmann Ber. 23, 3167). Weisse Nadeln. Schmp. 43—44°. Löslich in Alkohol.

γ-(p)-Tolylisochinolin $C_6H_4\langle^{CH=C.(^1)C_6H_4.(^4)CH_3}_{CH=\dot{N}}$. Durch Erhitzen von α-Chlor-γ-(p)-tolylisochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170—180° (Ruhemann Ber 24, 3975). Weisse glänzende Nadeln. Schmp. 78°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in organischen Solventien.

α-Chlor-γ-(p)-tolylisochinolin $C_6H_4\langle^{CH=C.C_7H_7}_{CCl=\dot{N}}$. Durch Kochen von Iso-p-xylalphtalimidin mit $POCl_3$ (Ruhemann Ber. 24, 3975). Glänzende weisse Blättchen. Schmp 70—71°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2, etwas schwerer in Alkohol.

Isocarbostyril $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{CO-\dot{N}H}$. Durch Erhitzen von Isocarbostyrilcarbonsäure oder ihres Silbersalzes (Bamberger, Kitschelt Ber. 25, 1145). Lange weisse glänzende Prismen oder seideglänzende Nadeln. Schmp. 208—209°. Sublimirt in flachen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig, ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. Löslich in concentrirten Mineralsäuren.

γ-Chlorisocarbostyril $C_6H_4\langle^{CH=C.Cl}_{CO-\dot{N}H}$. Durch Erhitzen von Dichlorisochinolin mit alkoholischem Natron auf 100° (neben dem Aethyläther), und beim Erhitzen des Methyläthers (Schmp. 73—74°) im Chlorwasserstoffstrom auf 150° (Gabriel Ber. 19. 2360). Feine Nadeln. Schmp. 218—220°. Leicht löslich in verdünnter NaOH, Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwerer in Aether und Benzol.

γ-Chlor-β-methylisocarbostyril $C_6H_4\langle^{CH=CCl}_{CO-\dot{N}.CH_3}$. Durch Kochen von Chlorisocarbostyril mit CH_3J, Holzgeist und KHO (Gabriel Ber. 19, 2361). Lange breite Nadeln. Schmp. 111—112°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol und heissem Alkohol.

γ-Chlorisocarbostyrilmethyläther $C_6H_4\langle^{CH\equiv C.Cl}_{C(OCH_3)=\dot{N}}$. Durch Erhitzen von Dichlorisochinolin mit Natriummethylat und Methylalkohol auf 100° (Gabriel Ber. 19, 2359). Nadeln. Schmp. 73—74°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

γ-Chlorisocarbostyriläthyläther $C_6H_4\langle^{CH\equiv CCl}_{C(OC_2H_5)=\dot{N}}$. Aus Dichlorisochinolin durch alkoholisches Kali bei 100° (Gabriel Ber. 19, 2359). Lange breite Nadeln. Schmp. 37—37,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

α-Chlor-γ-oxyisochinolin $C_6H_4\langle^{CH=C.OH}_{CCl=\dot{N}}$. Aus Homophtalimid und $POCl_3$ bei 170° (Gabriel Ber. 19, 2355). Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195—197°. Löslich in heissem Alkohol, Aether, Eisessig und NaOH, wenig in heissem Benzol und $CHCl_3$. Unlöslich in NH_3.

Methyläther $C_6H_4\langle^{CH=C.OCH_3}_{CCl=\dot{N}}$. Durch Erhitzen von α-Chlor-γ-oxyisochinolin mit CH_3J, Holzgeist und KHO bei 100° (Gabriel Ber. 19, 2356). Krystalle.

Schmp. 66—67°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Benzol und Eisessig, unlöslich in Alkalien.

Isocarbostyril-γ-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.CO_2H\\CO=NH\end{matrix}$. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Isocumarincarbonsäure (Bamberger, Kitschelt Ber. 25, 1142; Zincke Ber. 25, 1496). Feine weisse Nadeln. Bräunt sich gegen 300°, schmilzt bei 320°. Wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$, Aether und Aceton.

Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C=CH\\CO-N-CO\end{matrix}>C_6H_4$. Durch Erwärmen von Desoxybenzoïn-o-dicarbonimidosäure mit $POCl_3$ (Ephraïm Ber. 24, 2823). Gelb, indifferent. Löslich in Eisessig.

Desoxybenzoïn-o-dicarbonimidosäure $C_6H_4<\begin{matrix}(^1)C=CH\\(_2)COOH\ NH-CO\end{matrix}>C_6H_4$ (?). Durch Erhitzen von Desoxybenzoïn-o-dicarbonsäure mit alkoholischem NH_3 auf 100° (Ephraïm Ber. 24, 2822). Weisse Rhomboëder. Löslich in Alkohol.

γ-Methylisocarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\CO-NH\end{matrix}$. Durch 8stündiges Erhitzen von γ-Methylisocumarin mit alkoholischem Ammoniak auf 100° und durch Kochen von γ-Methyl-δ-cyanisocarbostyril mit Schwefelsäure (Gabriel, Neumann Ber. 25, 3566, 3569). Rechtwinklige Säulen (aus siedendem Alkohol). Schmp. 211°.

γ-Methyl-δ-cyanisocarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN)=C.CH_3\\CO\text{——}NH\end{matrix}$. Durch Erwärmen von Diacetyl-o-cyanbenzylcyanid mit wässeriger NaOH (Gabriel, Neumann Ber. 25, 3567). Mikroskopische Nädelchen. Schmp. 310°. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Aetzalkalien. Wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Eisessig, unlöslich in verdünnten Säuren.

Chloroxymethylisochinolin $C_{10}H_8ClNO=C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)-CO\\CCl=\!=\!=N\end{matrix}$ (?). Durch 4stündiges Erhitzen von α-Methylhomo-o-phtalimid mit $POCl_3$ auf 190—200° (neben Dichlormethylisochinolin (Gabriel Ber. 20, 2504). Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 224°. Löslich in Eisessig.

β-γ-Dimethylisocarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.CH_3\\CO-N.CH_3\end{matrix}$. Durch Kochen von β-γ-Dimethyl-δ-cyanisocarbostyril mit Schwefelsäure (Gabriel, Neumann Ber. 25, 3568). Glasglänzende Säulen oder Täfelchen. Schmp. 103°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Wasser.

β-γ-Dimethyl-δ-cyanisocarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN)=\!=C.CH_3\\CO\text{——}N.CH_3\end{matrix}$. Durch Kochen von γ-Methyl-δ-cyanisocarbostyril mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge (Gabriel, Neumann Ber. 25, 3568). Feine Nadeln. Schmp. 182—183°.

δ-Benzylchloroxyisochinolin

$C_{16}H_{12}ClNO=C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_2C_6H_5)=CCl\\CO\text{————}NH\end{matrix}$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_7H_7)-CO\\CCl=\!=\!=N\end{matrix}$.

Beim Erhitzen von Benzylhomophtalimid mit $POCl_3$ auf 200° wird ein in kleinen Nadeln krystallisirender, alkalilöslicher (Schmp. 234°, sublimirt unzersetzt) und ein in Alkalien unlöslicher, bei 195° schmelzender Körper gebildet (Eichelbaum Ber. 21, 2682).

γ-Phenylisocarbostyril (Isobenzalphtalimidin) $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_6H_5\\CO-NH\end{matrix}$. Aus Isobenzalphtalid und Ammoniak (Gabriel Ber. 18, 2448). Nadeln oder Säulen. Schmp. 197°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

α-Aethoxy-γ-phenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=C.C_6H_5\\C(OC_2H_5)=N\end{matrix}$. Durch Erhitzen von α-Chlor-γ-phenylisochinolin (Schmp. 77—78°) mit Natriumalkoholatlösung auf 100° (Gabriel Ber. 19, 835). Flache Nadeln. Schmp. 45—46°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Chloroxyphenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CCl=C.C_6H_5\\CO-NH\end{matrix}$ (?). Durch Erhitzen des Methyläthers mit rauchender HCl auf 100° (Gabriel Ber. 19, 2358). Feine seidenglänzende Nadeln. Schmp. 211—212°. Löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, unlöslich in Alkalien.

Methyläther $C_6H_4<\begin{matrix}CCl=C.C_6H_5\\CO-N.CH_3\end{matrix}$ (?). Durch Erhitzen von γ-Phenyldichlorisochinolin mit Natriummethylat und Methylalkohol auf 100° (Gabriel Ber. 19, 2357). Nadeln. Schmp. 76°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Löslich in concentrirten Mineralsäuren.

Nitroisobenzalphtalimidin $C_6H_4<\begin{matrix}C(NO_2)=C.C_6H_5\\CO-NH\end{matrix}$. Aus Isobenzalphtalimidin durch salpetrige Säure (Gabriel Ber. 19, 831). Gelbe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, löslich in NaOH.

Methyläther $C_6H_4<\begin{matrix}C(NO_2)=C.C_6H_5\\C(OCH_3)=N\end{matrix}$. Durch Kochen von Nitroisobenzalphtalimidin mit CH_3J, Methylalkohol und KHO (Gabriel Ber. 19, 832). Gelbe platte Krystalle. Schmp. 167—169°. Wenig löslich in CS_2 und Ligroïn, leichter in heissem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Benzol und heissem Eisessig.

Amidoisobenzalphtalimidin $C_6H_4<\begin{matrix}C(NH_2)=C.C_6H_5\\CO-NH\end{matrix}$. Durch Kochen der Nitroverbindung mit Jodwasserstoffsäure (Gabriel Ber. 19, 833). Feine gelbe Nadeln. Schmp. 190°. Fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn, schwer in $CHCl_3$ und Aether, leichter in heissem Benzol, leicht in Eisessig und heissem Alkohol.

δ-Cyan-γ-phenylisocarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN)=C.C_6H_5\\CO-NH\end{matrix}$. Durch Erhitzen von Phenylcyanisocumarin mit alkoholischem Ammoniak auf 180° (Gabriel, Neumann Ber. 25, 3573). Seideglänzende citronengelbe Nadeln. Schmp. 270°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

γ-(m)-Tolylisocarbostyril (Iso-(m)-xylalphtalimidin) $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.(^1)C_6H_4.(^3)CH_3\\CO-NH\end{matrix}$. Durch Erhitzen von Isoxylalphtalid mit Ammoniak auf 100° (Heilmann Ber. 23, 3167). Glänzende Nadeln. Schmp. 196°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

γ-(p)-Tolylisochinolin (Iso-(p)-xylalphtalimidin) $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.(^1)C_6H_4.(^4)CH_3\\CO-NH\end{matrix}$. Aus Iso-p-xylalphtalid durch alkoholisches Ammoniak bei 100° (Ruhemann Ber. 24, 3974). Weisse, beiderseits zugespitzte Säulen. Schmp. 226—228°. Schwer löslich in heissem Alkohol.

Dimethoxylisochinolin $C_9H_5N(OCH_3)_2$. Durch Schmelzen von Papaveraldin mit KHO (Goldschmiedt M. 7, 494) und durch Erhitzen von Dimethoxylcinchoninsäure auf 210° (G. M. 8, 522). Das salzsaure Salz bildet in Wasser leicht lösliche Spiesse, das Pikrat gelbe glänzende, bei 218—220° schmelzende Nadeln.

m-p-Dioxyisochinolin-α-carbonsäure $(OH)_2.C_6H_2<\begin{matrix}CH=CH\\C(CO_2H)=N\end{matrix}$. Durch Kochen von Dimethoxylisochinolinsäure mit concentrirter HJ (Goldschmiedt M. 8, 522). Hellgelbes Pulver. Schmilzt bei 221° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser.

m-p-Dimethoxylisochinolin-α-carbonsäure $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH=CH\\C(CO_2H)=N\end{matrix}$. Durch Oxydation von Papaverin mit MnO_4K (G., M. 6, 964; 8, 520). Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 205° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Homophtalimid-(α-γ-Diketotetrahydroisochinolin) $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-NH\end{matrix}$. Durch Erhitzen

von homophtalsaurem Ammoniak (Gabriel Ber. 19, 1654, 2355). Kurze Nadeln. Schmp. 233°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Eisessig.

Methylimid (α-γ-Diketo-β-methyltetrahydroisochinolin) $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-\dot{N}.CH_3\end{matrix}$. Durch Erhitzen von homophtalsaurem Methylamin (Gabriel Ber. 19, 2365). Lange Nadeln. Schmp. 123°. Sdp. 314—318°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Aethylimid $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-\dot{N}.C_2H_5\end{matrix}$. Durch Destilliren von homophtalsaurem Aethylamin (Pulvermacher Ber. 20, 2493). Nadeln. Schmp. 105°. Leicht löslich.

Benzolazohomophtaläthylimid $C_2H_5.NC_9H_5O_2.N_2C_6H_5$. Aus Homophtaläthylimid und Diazobenzolchlorid (Pulvermacher Ber. 20, 2498). Gelbe Nadeln Schmp. 139°. Löslich in Alkohol.

Benzylimid $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-\dot{N}.C_7H_7\end{matrix}$. Durch Destillation von Homophtalsäure mit Benzylamin (Pulvermacher Ber. 20, 2493). Gelblichgrüne Krystalle. Schmp. 127°. Löslich in Alkohol und in Alkalien.

δ-Methylhomophtalimid (α-γ-Diketo-δ-methyltetrahydroisochinolin)

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)-CO\\CO\text{———}\dot{N}H\end{matrix}.$$

Durch Erwärmen des Dinitrils $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3).CN\\CN\end{matrix}$ mit concentrirter Schwefelsäure auf 120—130° (Gabriel Ber. 20, 2503). Glänzende, kleine Säulen. Schmp. 145°. Destillirt unzersetzt. Löslich in Alkohol und NaOH.

δ-Aethylhomophtalimid $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_2H_5)-CO\\CO\text{———}\dot{N}H\end{matrix}$. Durch Erwärmen des Nitrils

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_2H_5).CN\\CN\end{matrix}$$

mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Gabriel Ber. 20, 2505). Kleine Nadeln. Schmp. 97—99°. Leicht löslich in Alkohol, Aether etc. und in verdünnter NaOH.

δ-Dimethylhomophtalimid $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2-CO\\CO\text{———}\dot{N}H\end{matrix}$. Durch Erwärmen von Homophtalimid mit Alkohol, Kalilauge und Jodmethyl (Gabriel Ber. 19, 2363; 20, 1199). Flache Nadeln. Schmp. 119—120°. Sdp. 318,5° bei 770 mm. Leicht löslich in NaOH.

β-δ-Trimethylhomophtalimid $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2-CO\\CO\text{———}\dot{N}.CH_3\end{matrix}$. Durch Erhitzen von Homophtalimid oder Dimethylhomophtalimid mit Jodmethyl, KHO und Holzgeist (Gabriel Ber. 19, 2364). Lange gezahnte Nadeln. Schmp. 102—103°. Sdp. 294,5° bei 770 mm (Ber. 20, 1199). Sublimirt. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalien.

δ-Diäthylhomophtalimid $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2-CO\\CO\text{———}NH\end{matrix}$. Durch Erwärmen von Homophtalimid mit C_2H_5J, Kalilauge und Alkohol (Pulvermacher Ber. 20, 2492). Blättchen. Schmp. 144°. In Alkali löslich.

β-δ-Triäthylhomophtalimid $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2-CO\\CO\text{———}N.C_2H_5\end{matrix}$. Durch Erhitzen von β-Aethylhomophtalimid oder δ-Diäthylhomophtalimid mit C_2H_5J und alkoholischem Kali (Pulvermacher Ber. 20, 2492). Krystalle. Schmp. 50°. Sdp. 308—309°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in KHO.

δ-Benzylhomophtalimid $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_7H_7)-CO\\CO\text{———}NH\end{matrix}$. Durch Digestion des Nitrils

$$C_6H_4<\begin{matrix}CN\\CH(C_7H_7).CN\end{matrix}$$

mit rauchender HCl im Rohr (Eichelbaum Ber. 21, 2681). Lange Nadeln. Schmp. 176°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Unlöslich in Säuren, löslich in

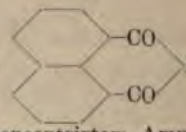
Alkalien. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

δ-Dibenzylhomophtalimid $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_7H_7)_2-CO\\CO\quad\quad\quad NH\end{matrix}$. Durch Kochen von Homophtalimid mit Benzylchlorid, Natriumalkoholat und Alkohol (Pulvermacher Ber. 20, 2496). Gelbe Blättchen. Schmp. 174°. Unlöslich in NaOH.

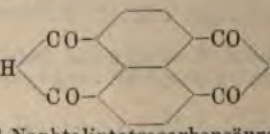
β-δ-Tribenzylhomophtalimid $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_7H_7)_2-CO\\CO\quad\quad\quad N(C_7H_7)\end{matrix}$. Durch Kochen von β-Benzylhomophtalimid mit Benzylchlorid und alkoholischem Kali (Pulvermacher Ber. 20, 2496). Gelbliche Blättchen. Schmp. 109°.

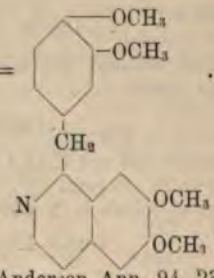
δ-Benzalhomophtalimid $C_6H_4<\begin{matrix}C(=CH.C_6H_5)-CO\\CO\quad\quad\quad NH\end{matrix}$. Durch Kochen von Homophtalimid mit Benzaldehyd (Gabriel Ber. 20, 1204). Nadeln. Schmp. 173 bis 174°. Mässig löslich in Benzol, leichter in $CHCl_3$.

δ-Benzalhomophtaläthylimid $C_6H_4<\begin{matrix}C(=CHC_6H_5)-CO\\CO\quad\quad\quad N.C_2H_5\end{matrix}$. Durch Kochen von Homophtaläthylimid mit Benzaldehyd (Pulvermacher Ber. 20, 2498). Leicht löslich in Alkohol.

Naphtalimid $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$ =  Durch Kochen von 1,8-Naphtalsäureanhydrid mit concentrirtem Ammoniak (Behr, Dorp Ann. 172, 266). Lange Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Sublimirt und destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Benzol und heissem Alkohol, leicht in verdünnter KHO.

Bromnaphtalimid $C_{10}H_5Br<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$. Durch Kochen von 1,8-Bromnaphtalsäure mit Ammoniak (Blumenthal Ber. 7, 1095). Sublimirt in gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 265°.

Naphtaldiimid $C_{10}H_4\left(<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH\right)_2$ =  Durch Behandeln des Anhydrids der 1, 4, 5, 8-Naphtalintetracarbonsäure mit Ammoniak (Bamberger, Philip Ann. 240, 188). Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 270°. Sublimirt in glänzenden gelben Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Aceton.

Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$ =  Findet sich im Opium (Merck Ann. 66, 125; 73, 50; Anderson Ann. 94, 235; Hesse Ann. 153, 75, Ann. Spl. 8, 289; Goldschmiedt M. 6, 667; Plugge R. 6, 157). Trimetrische Prismen. Schmp. 147°. Fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in heissem Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Benzol und Aether.

Brompapaverin $C_{20}H_{20}BrNO_4$. Durch Behandeln von salzsaurem Papaverin mit Bromwasser (Anderson Ann. 94, 235; Goldschmiedt M. 6, 673). Monocline Krystalle. Schmp 144—145°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitropapaverin $C_{20}H_{20}(NO_2)NO_4 + H_2O$. Durch Erhitzen von Papaverin mit Salpetersäure (Hesse Ann. Spl. 8, 292). Blassgelbe zarte Prismen. Schmp. 163°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in kochendem, sehr leicht in $CHCl_3$.

Tetrahydropapaverin $C_{20}H_{25}NO_4$. Durch Reduction von Papaverin mit Sn und HCl (Goldschmiedt M. 7, 495). Kleine Prismen. Schmp. 200—201°. Löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether und Ligroïn, leicht in warmem Benzol und Alkohol.

Papaverinmethyljodid $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3J + 4H_2O$ (Claus, Hüetlin Ber. 18, 1577; Goldschmiedt M. 6, 692). Blättchen. Schmilzt wasserhaltig bei 55—60°, wasserfrei bei 195°. Das Hydroxyd $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3OH$ (?) (Stransky M. 9, 758; Claus, Edinger, J. pr. (2) 38, 496), durch Kochen des Jodids mit Kali entstehend, bildet wasserhaltige Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 215° schmelzen.

Das Chlorid $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl$ schmilzt bei 75°, Chromat bei 85°, das Pikrat bei 205°.

Papaverinäthyljodid $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5J$. Gelbe körnige Krystalle. Schmp. 216° (Claus, Hüetlin Ber. 18, 1577). Bildet beim Kochen mit KHO das Oxyd $(C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5)_2O$. Das Chlorid $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl + 4H_2O$ bildet glasglänzende kurze Säulen, schmilzt wasserfrei bei 80°. Das Bromid krystallisirt in kleinen Nadeln und geht durch Kochen mit wässeriger KHO in Aethylpapaveriniumoxyd $(C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5)_2O$ über. Prismatische Tafeln.

Papaverinbenzylchlorid $C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_7Cl + 7H_2O$ (Claus, Hüetlin Ber. 18, 1577). Octaëdrische Krystalle.

Benzylpapaveriniumoxyd $(C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_7)_2O$. Aus dem Chlorid durch Kochen mit Kalilauge (Stransky M. 9, 756). Lange Nadeln. Schmp. 165°.

Papaverin-o-Nitrobenzylchlorid $C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_6(NO_2)Cl + 4$, 6 und 9 H_2O (Seutter M. 9, 857). Hellgelbe Krystalle.

Papaverinphenacylbromid $C_{20}H_{21}NO_4 + C_6H_5.CO.CH_2Br + 2^1/_2H_2O$. Durch Erwärmen eines Gemenges von Papaverin und ω-Bromacetophenon auf 70—80° (Seutter M. 9. 1035). Lange gelbe Pyramiden. Verliert bei 100° das Krystallwasser, schwärzt sich bei 190°, zersetzt sich bei 194°. Durch verdünnte NaOH wird aus der wässrigen Lösung die orangerothe Verbindung $C_{20}H_{21}NO_4 + C_6H_5.CO.CH_2OH$ gefällt, die beim Kochen mit Alkohol in das auch durch Kochen des Bromids mit Wasser entstehende Oxyd $(C_{20}H_{21}NO_4.C_6H_5.CO.CH_2)_2O$ übergeht. Farblose Nadeln. Schmp. 186—187°.

Papaveraldin $C_{20}H_{19}NO = (CH_3O)_2.C_6H_2.CO.C_9H_{14}N(OCH_3)_2$. Durch Kochen von Papaverin mit MnO_4K und verdünnter Schwefelsäure (Goldschmiedt M. 6, 956). Gelbliches Krystallpulver. Schmp. 210°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in heissem Wasser und Mineralsäuren. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leichter in Benzol, leicht in $CHCl_3$.

Jodmethylat $C_{20}H_{19}NO_5.CH_3J + 3H_2O$. Gelbe Prismen (Goldschmiedt M. 7, 489). Beginnt bei 126° zu schmelzen, zersetzt sich bei 136°.

Bromäthylat $C_{20}H_{19}NO_5.C_2H_5Br + 3H_2O$. Aus Papaveraldin und Aethylbromid bei 145° (G. M. 7, 489). Prismen. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser.

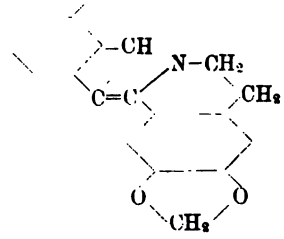
Benzylpapaveraldin $C_{27}H_{27}NO_6$ oder $C_{54}H_{52}N_2O_{11}$ (Goldschmiedt M. 9, 332). Sehr feine kleine Nadeln. Schmp. 153—154°.

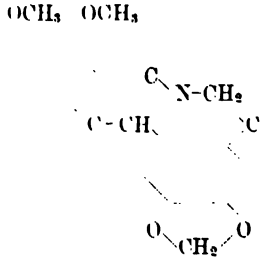
Papaveraldoxim $C_{20}H_{20}N_2O_5$ (Goldschmiedt M. 7, 489). Flache Nadeln. Schmp. 245°.

Phenylhydrazinderivat $C_{26}H_{27}N_3O_4$ (Goldschmiedt M. 6, 962). Rothgelbe kugelige Krystallaggregate. Schmp. 80—81°.

Papaverolin $C_{16}H_{13}NO_4 + 2H_2O = OH-C_6H_3(OH)-CH_2-C_5H_3N-OH + 2H_2O$. Durch

Kochen von Papaverin mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor und Zerlegen des entstehenden Jodhydrates mit $NaHCO_3$ (Goldschmiedt M. 6. 967; 11, 350 ff.). Weisses krystallinisches Pulver. Färbt sich bei 150° dunkel, bei höherer Temperatur schwarz. Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt mit 2, HCl-Salz mit einem, das H_2SO_4-Salz mit $8^1/_2$ Molecülen Wasser.

Berberin $C_{20}H_{17}NO_4 + 4^1/_2H_2O =$  oder



Findet sich in der Rinde von Xanthoxylon clava (Chevallier Pelletan Berz. Jahresb. 7, 266; Perrins Ann. Spl. 2, 171) in der Wurzelrinde von Berberis vulgaris (Büchner Ann. 24, 228), in der Colombowurzel (Bödeker Ann. 69, 40), im Holz von Menispermum fenestratum (Perrins Ann. 83, 276); in der Rinde von Caelocline Polycarpa (Daniel Ann. 105, 360; Stenhouse Ann. 95, 108); in Xanthorrhiza apifolia, Hydrastis canadensis etc. (Perrins Ann. Spl. 2, 172); in Leontice thalictroïdes (Mayer J. 1864, 452); in der Rinde von Geoffroya jamaïcensis (Gastell J. 1866, 480); in Coptis trifolia (Gross J. 1874, 914). Constitution von Perkin jun. (Chem. Soc. 1890, 1004.)

Feine gelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmilzt wasserfrei bei 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und $CHCl_3$, löslich in CS_2 und Benzol.

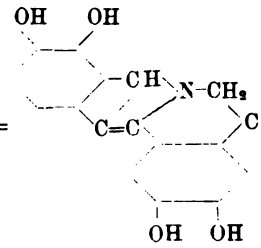
Jodmethylat $C_{20}H_{17}NO_4.CH_3J$ (Bernheimer Gazz. chim. 13, 345). Sehr feine Nadeln.

Jodäthylat $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_5J$ (Henry Ann. 115, 133 ff.). Hellgelbe Nadeln.

Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$. Durch Kochen von Berberin mit Zink, Essigsäure und verdünnter H_2SO_4 (Hlasiwetz, Gilm Ann. Spl. 2, 192). Kleine glänzende Krystallkörner oder flache monocline Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und CS_2.

Jodmethylat $C_{21}H_{21}NO_4.CH_3J$ (Bernheimer Gazz. chim. 13, 343). Warzen und kleine trimetrische Tafeln. Das durch Ag_2O erhaltene Hydroxyd $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3(OH)$ bildet Krusten, die in kaltem Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind.

Jodäthylat $C_{21}H_{21}NO_4.C_2H_5J + 2H_2O$ (Hlasiwetz, Gilm Ann. Spl. 2, 192). Feine hellgelbe rhombische Prismen. Das Hydroxyd bildet bei 165° schmelzende Nadeln E. Schmidt Ber. 16, 2089.

Berberolin $C_{17}H_9N(OH)_4$ =  Durch Kochen von Berberin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (Perkin Chem. Soc. 56, 87; 57, 1009). Orangefarbene amorphe Flocken. Giebt ein beständiges Sulfat, wird durch Alkali zersetzt.

ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid $C_{10}H_9NO_3 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CO-NH \atop CH_2-CH_2}$. Durch Oxydation von Berberin mit MnO_4K (Perkin Chem. Soc. 57, 1013), durch Erhitzen von Amidoäthylpiperonylsäure über den Schmelzpunkt oder durch längeres Kochen derselben mit Wasser (P. Chem. Soc. 57, 1058). Farblose Platten. Schmp. 181—182°. Destillirt beim raschen Erhitzen fast unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in warmem Alkohol, kochendem Benzol, Xylol, $CHCl_3$ und Eisessig. Unlöslich in Alkalien, löslich in concentrirten und heissen verdünnten Säuren. Die Salze sind unbeständig.

Acetylderivat $CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CO-N(C_2H_3O) \atop CH_2-CH_2}$ oder

$$CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{C(OC_2H_3O)=N \atop CH_2\text{———}CH_2} = C_{12}H_{11}NO_4$$

(Perkin Chem. Soc. 57, 1016). Farblose Nadeln. Schmp. 128—130°.

Nitrosoverbindung $C_{10}H_8(NO)NO_3 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CO-N.NO \atop CH_2-CH_2}$ (P. Chem. Soc. 57, 1018). Lange gelbe Nadeln oder vierseitige Prismen. Schmilzt bei 194 bis 195° unter Zersetzung.

Verbindung $C_{30}H_{30}N_2O_{13}$. Hemipinsalz des Anhydrids $C_{10}H_9NO_4$. Findet sich in der Mutterlauge der Oxydation des Berberins (P. Ch. S. 57, 1101). Grosse blassgelbe glänzende Krystalle. Schmilzt schnell erhitzt bei 187–189°, langsam erhitzt bei 177° unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol, Benzol und kaltem Wasser, mässig in heissem, leicht in Essigsäure. Löst sich in heissen kohlensauren Alkalien unter Zersetzung.

Amidoäthylbrompiperonylsäureanhydrid

$$C_{10}H_8BrNO_3 = CHBr\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2\langle{CO-NH \atop CH_2-CH_2}\ (?).$$

Durch Einwirkung von Bromdampf auf das Anhydrid $C_{10}H_9NO_3$ im directen Sonnenlicht (P. Ch. S. 57, 1017). Faserige Krystalle. Schmp. 238–240°. Leicht löslich in $CHCl_3$, kochendem Eisessig und Amylalkohol, schwerer in Alkohol, wenig in Benzol, CS_2 und Ligroïn.

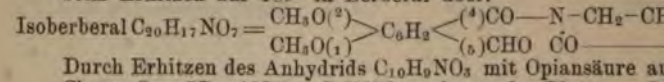
Berberal $\begin{matrix}CH_3O(^2)\\CH_3O(^1)\end{matrix}\rangle C_6H_2\langle{(^4)CHO\ CO \atop (^5)CO-N\cdot CH_2-CH_2}\rangle C_6H_2\langle{O \atop O}\rangle CH_2 = C_{20}H_{17}NO_7$. Bei der Oxydation von Berberin mit MnO_4K (P. Ch. S. 55, 81) und beim Erhitzen von ω-Amidoäthylpiperonylsäureanhydrid mit Pseudoopiansäure auf 180° (P. Ch. S. 57, 1079). Farblose glänzende Platten. Schmp. 150°. Unlöslich in Soda und kalten Aetzalkalien, leicht löslich in heissem Alkohol, wenig in Wasser. Löst sich in heissen Alkalien und scheidet sich aus dieser Lösung unverändert wieder ab.

Verbindung

$$C_{20}H_{19}NO_4 = \begin{matrix}CH_3O(^2)\\CH_3O(^1)\end{matrix}\rangle C_6H_2\langle{(^4)CHO\ CO \text{———} \atop (^5)CO.O-NH_2-CH_2-CH_2}\rangle C_6H_2\langle{O \atop O}\rangle CH_2.$$

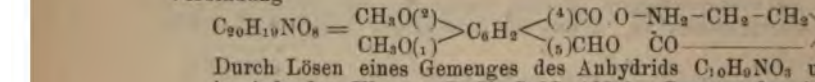
Entsteht neben dem Anhydrid $C_{10}H_9NO_3$ beim Kochen von Berberal mit alko-

holischem Kali (Perkin, Chem. Soc. 57, 1075) und durch Lösen eines Gemenges des Anhydrids $C_{10}H_9NO_5$ und von Pseudoopiansäure in heissem Wasser (P. Chem. Soc. 57, 1080). Farblose Nadeln. Schmp. 149°. Leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in kaltem H_2O. Geht beim Erhitzen auf 180° in Berberal über.

Isoberberal $C_{20}H_{17}NO_7$ = 

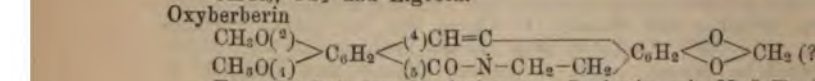
Durch Erhitzen des Anhydrids $C_{10}H_9NO_5$ mit Opiansäure auf 210—215° (Perkin Chem. Soc. 57, 1081). Gelbliche glänzende Platten. Schmp. 185°. Leicht löslich in Eisessig, mässig löslich in kochendem Benzol und Alkohol.

Verbindung

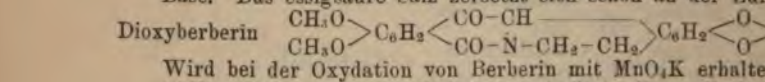


Durch Lösen eines Gemenges des Anhydrids $C_{10}H_9NO_5$ und von Opiansäure in siedendem Wasser (P. Ch. S. 57, 1082). Gruppen faseriger Nadeln. Schmp. 130—132°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, wenig in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn.

Oxyberberin

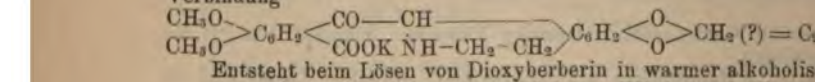


Entsteht bei der Oxydation von Berberin mit MnO_4K (P. Chem. Soc 57, 1085). Gelbe Platten. Schmp. 198—200°. Leicht löslich in heissem Eisessig, wenig in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Schwache Base. Das essigsaure Salz zersetzt sich schon an der Luft.

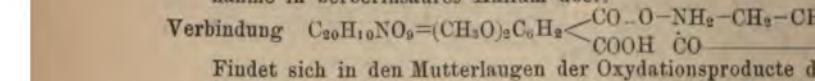
Dioxyberberin 

Wird bei der Oxydation von Berberin mit MnO_4K erhalten (P. Chem. Soc. 57, 1087). Gelbe glänzende Nadeln (aus Anilin). Fast unlöslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn, wenig löslich in Eisessig, leicht in kochendem Anilin.

Verbindung

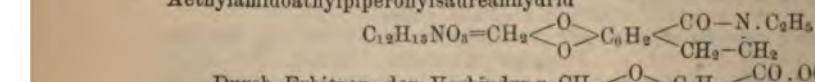


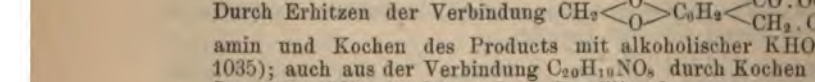
Entsteht beim Lösen von Dioxyberberin in warmer alkoholischer KHO (P. Chem. Soc. 57, 1089). Orangerothe Nadeln. Wird durch Wasser unter Abscheidung von Dioxyberberin zersetzt. Geht beim Stehen an der Luft unter O-Aufnahme in berberinsaures Kalium über.

Verbindung 

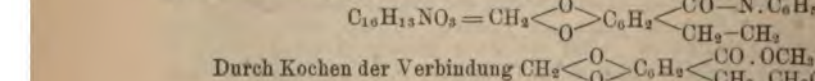
Findet sich in den Mutterlaugen der Oxydationsproducte des Berberins (P. Ch. S. 57, 1098). Glänzende Platten. Schmp. 180°.

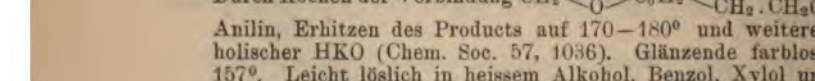
Aethylamidoäthylpiperonylsäureanhydrid

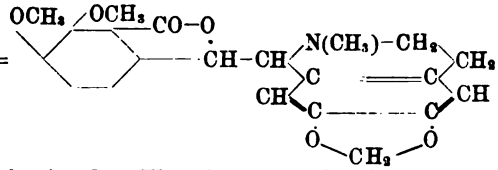


Durch Erhitzen der Verbindung  mit Aethylamin und Kochen des Products mit alkoholischer KHO (P. Chem. Soc. 57, 1035); auch aus der Verbindung $C_{20}H_{19}NO_8$ durch Kochen mit Alkalien (Chem. Soc. 57, 1078). Farbloses Oel. Destillirt fast unzersetzt. Löslich in Aether.

Phenylamidoäthylpiperonylsäureanhydrid



Durch Kochen der Verbindung  mit alkoholischem Anilin, Erhitzen des Products auf 170—180° und weiteres Kochen mit alkoholischer HKO (Chem. Soc. 57, 1036). Glänzende farblose Prismen. Schmp. 157°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Xylol und $CHCl_3$, schwer in Wasser, kaltem Alkohol, Ligroïn und CS_2.

Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$ =  . Findet sich neben Berberin in der Wurzel von Hydrastis canadensis (Perrins J. 1862. 381; Mahla J. 1863, 455; Power J. 1884, 1396; Eykmann R. 5, 290; Freund, Will Ber. 19, 2798; 20, 89). — Constitution, Freund (Ann. 272, 345). Glänzende trimetrische Prismen. Schmp. 135°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Optisch aktiv.

Jodmethylat $C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3J$ (Freund, Will Ber. 19, 2799). Nadeln. Schmp. 208°. Das durch Silberoxyd (F., W. Ber. 19, 2799) oder Kalilauge (Freund, Rosenberg Ber. 23, 405) entstehende Hydroxyd $C_{22}H_{21}NO_6 . CH_3OH + H_2O$ krystallisirt in weissen glänzenden Prismen vom Schmp. 242°.

Jodäthylat $C_{21}H_{21}NO_6 . C_2H_5J$ (Wilhelm Arch. d. Pharm. 1888. 341; Power J. 1884, 1397). Schmp. 183°; das Hydroxyd $C_{21}H_{21}NO_6 . C_2H_5OH + 2^1/_2H_2O$ (Wilhelm ibid.; Freund, Rosenberg Ber. 23, 411) bildet weisse Krystalle vom Schmp. 225°.

Jodallylat $C_{21}H_{21}NO_6 . C_3H_5J$ (Freund, Philips Ber. 23, 291). Weisse Nädelchen. Schmp. 193°. Das Hydroxyd schmilzt bei 220°.

Salzsaures Hydrastinin $CH_2\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle^{CH=N\langle Cl}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_3 = C_{11}H_{11}NO_2 . HCl$. **Hydrastinin** $CH_2\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_4\langle^{CHO}_{CH_2 . CH_2 . NHCH_3}$ entsteht neben Opiansäure bei der Behandlung von Hydrastin mit Salpetersäure bei 50—60° (Freund, Will Ber. 19, 2800; 20, 90). Die Salzbildung erfolgt unter Ringschliessung. — HCl-Hydrastinin bildet Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 212°. Leicht löslich in Wasser, die Lösung schmeckt bitter und ist optisch inactiv. Wird durch Kali, nicht durch NH_3 oder Na_2CO_3 in Hydrastinin verwandelt.

Schwefelsaures Hydrastinin $C_{11}H_{11}NO_2 . H_2SO_4$. Grün fluorescirende Krystalle. Leicht löslich. Zersetzt sich gegen 216°.

Jodjodwasserstoffsaures Hydrastinin $C_{11}H_{11}NO_2J_2 . HJ$. Durch Kochen von Hydrastinin mit rauchender Jodwasserstoffsäure oder durch Fällen von HCl-Hydrastinin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium (Freund Ber. 22, 458). Braune Nadeln. Schmp. 132—134°.

Chromsaures Hydrastinin $C_{11}H_{11}NO_2 . H_2Cr_2O_7$. Feine goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 175° unter Gasentwickelung.

Hydrastininmethinmethyljodid $C_{13}H_{18}NO_3J = CH_2\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle^{CH(OCH_3)-N . CH_3}_{CH_2-\!-\!-CH_2}$.

Durch Behandeln von Hydrastinin mit CH_3J und Methylalkohol (Freund Ber. 22, 2337). Farblose Krystalle. Schmp. 230—232°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Hydrohydrastinin $CH_2\langle^{(2)O}_{(1)O}\rangle C_6H_2\langle^{(4)CH_2-N . CH_3}_{(5)CH_2-CH_2} = C_{11}H_{13}NO_2$. Aus Hydrastinin durch Reduction mit Zn und HCl (Freund, Will Ber. 18, 2393) und neben Oxyhydrastinin durch kurzes Kochen von Hydrastinin mit Kalilauge (F., W. Ber. 20, 2401). Krystalle. Schmp. 66°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, CS_2 und Benzol. Bildet mit Säuren gut krystallisirende beständige Salze.

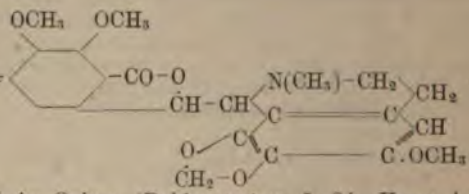
Jodmethylat $CH_2\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle^{CH_2-N(CH_3)_2J}_{CH_2-CH_2}$ (Freund, Dormeyer Ber. 24, 2735). Sternförmig gruppirte Nadeln oder irisirende Blättchen. Schmp. 227—228°.

Jodäthylat $C_{11}H_{13}NO_2 . C_2H_5J$. Nadeln. Schmp. 206—207° (Freund, Will Ber. 20, 2404).

Oxyhydrastinin $C_{11}H_{11}NO_3 = CH_2\langle^{O(2)}_{O(1)}\rangle C_6H_2\langle^{(4)CO-N . CH_3}_{(5)CH_2-CH_2}$. Ensteht neben Hydrohydrastinin durch kurzes Kochen von Hydrastinin mit Kalilauge (Freund,

Will Ber. 20, 2401), neben Hydrastininsäure bei der Oxydation von Hydrastinin mit MnO_4K und KHO (Freund Ber. 22, 457, 1158), und aus dem Anhydrid $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CO-O\\CH_2-CH_2\end{matrix}$ durch Erhitzen mit PCl_5 und $CHCl_3$, Behandeln des Products mit Methylalkohol und Erhitzen des zunächt gebildeten Esters $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}COOCH_3\\CH_2.CH_2Cl\end{matrix}$ mit alkoholischem Methylamin auf 100—120°, dann auf 120—130° (Perkin Chem. Soc. 57, 1034). Feine Nadeln. Schmp. 97 bis 98°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Essigäther. Verbindet sich nicht mit CH_3J. Die Salze werden durch Wasser zersetzt.

Nitrooxyhydrastinin $C_{11}H_{10}(NO_2)NO_3$. Durch Erhitzen von Oxyhydrastinin mit verdünnter Salpetersäure (Freund, Will Ber. 20, 2406). Krystalle. Schmp. 271°. Unlöslich in HCl, Ammoniak und Na_2CO_3, löslich in warmer NaOH.

Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$ =  . Findet sich

in freiem Zustand im Opium (Robiquet Ann. 5, 84, Hesse Ann. Spl. 8, 284. Constitution Roser Ann. 254, 357). Lange Nadeln oder rhombische Säulen. Schmp. 176°. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether, leichter in Benzol. Optisch activ. In kochender Kalkmilch und heissem Barytwasser löslich, unlöslich in kalter NaOH, sehr wenig löslich in Ammoniak. Bildet mit Säuren schlecht krystallisirende Salze (vgl. Regnault Ann. 16, 28; Ann. 50, 25; J. 1884, 1389; Chem. Soc. 29, 164; Ann. 82, 311; J. pr. (2) 2, 442; 38, 229).

Jodmethylat $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J$. Dickflüssig (Roser Ann. 247, 168). Liefert, mit AgCl digerirt, das Chlorid $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl$, aus dem durch NaOH das Hydroxyd $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3OH$ erhalten wird.

Pseudonarceïn $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$. Durch Behandeln des Hydroxyds $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3OH$ mit Wasser (Roser Ann. 247, 169), oder durch Einwirkung von Wasserdampf auf ein Gemenge von Narkotinchlormethylat, $CHCl_3$ und NaOH. Feine glänzende Nadeln. Schmp. ca. 195°. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Bildet krystallinische Salze und Doppelsalze.

Aethylnarcotin. Das Jodid $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$ entsteht durch Erhitzen von Narcotin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (Becket Chem. Soc. 29, 167; Roser Ann. 247, 173). Dickflüssiges Oel; wird durch Ag_2O in das unbeständige Aethylnarcotin verwandelt, das sich leicht in Pseudohomonarceïn umsetzt. Das Jodid ist in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich.

Pseudohomonarceïn $C_{24}H_{29}NO_8 + 3H_2O$. Durch Einleiten von Wasserdampf in ein Gemenge von Narcotinjodäthylat und NaOH (Roser Ann. 247, 173). Feine Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt wasserfrei gegen 173°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Löst sich in Natronlauge, wird durch CO_2 gefällt.

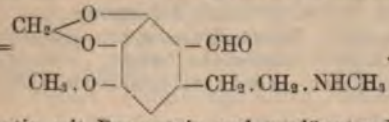
Dimethylnornarcotin $C_{21}H_{21}NO_7$. Durch 2stündiges Erhitzen von Narcotin mit überschüssiger Salzsäure (Matthiessen, Wright Ann. Spl. 7, 62 und 67) und beim Erwärmen von Narcotin mit Schwefelsäure auf 100° (Armstrong Ann. 159, 388; Gerhardt, Laurent Ann. 68, 360). Amorph. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, löslich in KHO, unlöslich in Soda, wenig löslich in Ammoniak.

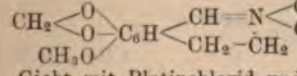
Methylnornarcotin $C_{20}H_{19}NO_7$. Durch längeres Erhitzen von Narcotin mit überschüssiger, concentrirter HCl (Matthiessen, Wright Ann. Spl. 7, 62 und 67).

Amorph. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Ammoniak, kohlensauren und Aetzalkalien. Bildet ein körniges HCl-Salz.

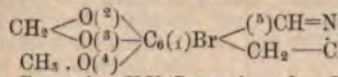
Nornarcotin $C_{19}H_{17}NO_7$. Durch Erhitzen von Narcotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (Matthiessen, Wright). Amorph, farblos. Bräunt sich an der Luft. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Ammoniak, Soda und Kali. Bildet ein körniges HCl-Salz.

Teropiammon $C_{20}H_{29}NO_{13}$. Bildet sich in geringer Menge beim Erwärmen von Narcotin mit verdünnter Salpetersäure (Anderson Ann. 86, 187). Sehr kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

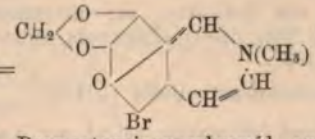
Cotarnin $C_{12}H_{15}NO_4$ =  . Entsteht bei der Oxydation von Narcotin mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4 (Wöhler Ann. 50, 19), mit Platinchlorid (Blyth Ann. 50, 36) oder mit verdünnter HNO_3 (Anderson Ann. 86, 189); und durch Oxydation von Hydrocotarnin mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4 (Beckett, Wright Chem. Soc. 28, 580). Verbindet sich mit Säuren. Die unter Wasseraustritt und Ringschliessung gebildeten Salze des Cotarnins sind wahre Isochinolinderivate (Roser Ann. 249, 170).

HCl-Cotarnin  . Lange seideglänzende Krystalle. Giebt mit Platinchlorid und $HgCl_2$ Doppelsalze. Das bromwasserstoffsaure Salz $C_{12}H_{14}NO_3Br$ krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. Das jodwasserstoffsaure Salz $C_{12}H_{14}NO_3J$ (Roser Ann. 249, 157) bildet gelbe glänzende Nadeln und verbindet sich mit 2 Atomen Jod zu dem Perjodid $C_{12}H_{14}NO_3J.J_2$, das in langen braunen Nadeln oder rhombischen Prismen vom Schmp. 142° krystallisirt (Jürgensen J. pr. (2) 2, 455).

Bromwasserstoffsaures Bromcotarnin $C_{12}H_{12}BrNO_3 + H_2O$. Durch Behandeln der Hydrocotarninsalze mit Bromwasser (Wright Chem. Soc. 32, 531). Krystalle.

Bromcotarninsuperbromid  . Durch Behandeln von Cotarnin, HCl-Cotarnin oder Hydrocotarnin mit überschüssigem Bromwasser (Wright Chem. Soc. 32, 533; Gerichten Ber. 14, 311). Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 190 bis 200°.

Tarconin $C_{11}H_9NO_3$. Das HBr-Salz entsteht durch Erhitzen von HBr-Bromcotarnin auf 190—210° (Wright Chem. Soc. 32, 535). — Das HCl-Salz entsteht beim Erhitzen von Tarconinmethylchlorid mit concentrirter HCl auf 140—150° (Roser Ann. 245, 321). Krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. H_2O und bildet feine, in Wasser leicht lösliche Salze.

Bromtarconin $C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O$=  (Roser Ann. 254, 355). — Durch Erhitzen von Bromcotarninsuperbromid auf 180° (Wright Chem. Soc. 32, 533; Gerichten Ber. 14, 311; Ann. 210, 84). Orangerothe seideglänzende Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei, schmilzt unter Zersetzung bei 235—238°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Säuren. Die Salze werden durch Wasser zerlegt.

$C_{11}H_8BrNO_3.HCl + 2H_2O$ Schwer löslich in kaltem Wasser.

$C_{11}H_8BrNO_3.HBr + 2H_2O$. Gelbe Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $C_{11}H_8NO_3Br.CH_3J$ (Gerichten Ann. 212, 171). Garbenförmig vereinigte gelbe Nadeln. Bräunt sich bei 170°, schmilzt bei 203—204°.

Durch Silberoxyd wird aus ihm die in orangerothen kleinen Prismen krystallisirende, stark alkalisch reagirende freie Base abgeschieden.

Das Bromid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Br + H_2O$ entsteht aus dem Superbromid durch H_2S (Roser Ann. 245, 325). — Lange gelbe Nadeln oder flache Prismen.

Das Superbromid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Br_3$ entsteht beim Eintragen von Bromwasser in die wässerige Lösung von Tarconinmethylchlorid (Roser Ann. 245, 324). Glänzende gelbe Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 165°.

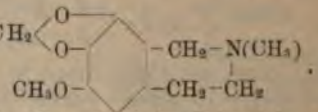
Jodäthylat $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5J$ (Gerichten Ann. 212, 171). Lange gelbe glänzende Nadeln. Schmilzt bei 205—206° unter Zersetzung

Jodtarconin $C_{11}H_8JNO_3 + H_2O$. Durch Erhitzen von Jodtarconinmethylchlorid auf 180° (Roser Ann. 245, 319). Gelbrothe Nadeln. Löslich in Wasser.

$C_{11}H_8JNO_3.HCl + 2H_2O$. — Gelbe seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Jodtarconinmethyljodid $C_{11}H_8JNO_3.CH_3J$. Durch Kochen von Narcotin mit alkoholischer Jodlösung (Roser Ann. 245, 316). Gelbe glänzende kurze Prismen oder Nadeln. Bildet mit Jodlösung das Superjodid $C_{12}H_{11}J_4NO_3$ (Roser Ann. 245, 317). — Dunkle glänzende Nadeln. Schmp. 171°.

Das Chlorid $C_{11}H_8JNO_3.CH_3Cl + H_2O$ entsteht aus dem Jodid durch AgCl (R. Ann. 245, 318). Gelbliche Nadeln. Verbindet sich mit $PtCl_4$ und $AuCl_3$.

Hydrocotarnin $C_{12}H_{13}NO_3 + {}^1/_2H_2O =$  . Findet sich im Opium (Hesse Ann. Spl. 8, 326). Entsteht beim Behandeln von Cotarnin oder Narcotin mit Zn und HCl (Beckett. Wright Chem. Soc. 28, 577), in geringer Menge auch bei der Oxydation von Narcotin mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4 (B. W.). Monocline Prismen. Schmp. 50° (H.), 55° (B. W.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Verbindet sich mit Säuren.

Jodäthylat $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5J$. Durch Erhitzen von Hydrocotarnin mit Aethyljodid und absolutem Alkohol auf 100° (Beckett, Wright Chem. Soc. 29, 165). Blättchen. Liefert mit Ag_2O das stark alkalische Aethylhydrocotarnin.

Methoxylhydrocotarninmethyljodid $C_8H_4O_2{<}^{CH(OCH_3)-N(CH_3)_2J}_{CH_2\text{———}CH_2}$. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf die methylalkoholische Lösung von Cotarnin in der Kälte (Roser Ann. 254, 360). Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln oder compacten Stücken, aus Wasser in weissen Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 173°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Wird durch Chlorsilber in das Chlorid $C_{14}H_{18}NO_4Cl$ verwandelt, das ein dendritisch verzweigte Krystalle bildendes Platinchloriddoppelsalz liefert.

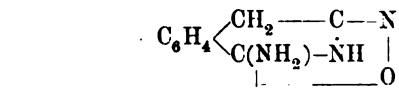
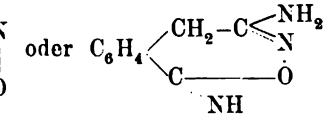
Aethoxylhydrocotarninmethyljodid $C_8H_4O_2{<}^{CH(OC_2H_5)-N(CH_3)_2J}_{CH_2\text{———}CH_2} + 2H_2O$. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf die äthylalkoholische Lösung von Cotarnin (Roser Ann. 254, 364). Glänzende spitze Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 168°.

Isobutoxylhydrocotarninmethyljodid $C_8H_4O_2{<}^{CH(OC_4H_9)-N(CH_3)_2J}_{CH_2\text{———}CH_2}$. Aus Cotarnin, Methyljodid und Isobutylalkohol (Roser Ann. 254, 365). Zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. Schmp. 120°.

Bromhydrocotarnin $C_{12}H_{14}BrNO_3$. Durch Einwirkung von Bromwasser auf die Lösung von HBr-Hydrocotarnin und durch Reduction von Bromcotarnin mit Zn und HCl (Wright Chem. Soc. 32, 531). Krystalle. Schmp. 76—78° (corr.).

Dibromhydrocotarnin $C_{12}H_{13}Br_2NO_3$. Das bromwasserstoffsaure Salz wird beim Eintragen von Brom in eine Lösung von bromwasserstoffsaurem Cotarnin gebildet (Wright Chem. Soc. 32, 543).

Im Anschluss an die Isochinolingruppe sei eine Verbindung erwähnt, welche Eichelbaum (Ber. 22, 2973) aus o-Cyanbenzylcyanid und Hydroxylamin erhalten hat. Sie wird vielleicht durch die Formel

 oder 

ausgedrückt (vgl. Ber. 22, 3129).

Das Condensationsproduct krystallisirt mit 2 Molecülen Krystallwasser in langen weissen Nadeln, schmilzt bei 95°, verliert das Krystallwasser bei 100—110° und schmilzt wasserfrei bei 158°. Die in heissem Wasser und Alkohol lösliche, in Aether, Benzol und $CHCl_3$ unlösliche Verbindung besitzt basische Eigenschaften und bildet mit Säuren beständige Salze.

Durch salpetrige Säure wird der gesammte Stickstoff des Körpers in Freiheit gesetzt; es resultirt Homo-o-phtalsäure $C_6H_4<^{CH_2.CO_2H}_{CO_2H}$.

---

b) Verbindungen, deren Condensationsring ein Stickstoff- und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält.

α, β, γ) Benzoxazine, Cumazonsäurederivate und Oximanhydride.

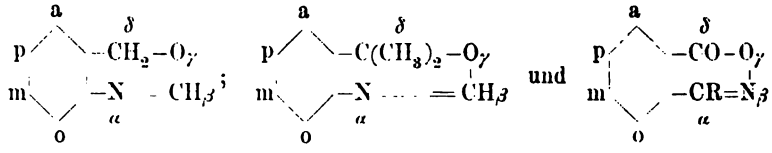
Der Condensationsring der in dieser Gruppe zusammengefassten Verbindungen wird von 4 Kohlenstoff-, einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom gebildet. Zwei der ringbildenden C-Atome gehören zugleich dem stickstofffreien Ringsystem an.

Die Benzoxazine leiten sich von der Stammform $C_6H_4<^{O=CH_2}_{N=CH}$ ab, die um 2 Wasserstoffatome reicheren Hydroderivate, welche als Phenmorpholine bezeichnet worden sind, von der Verbindung $C_6H_4<^{O\cdot\cdot CH_2}_{NH-CH_2}$. Producte, in denen an Stelle einer CH_2-Gruppe der Carbonylrest CO tritt, werden Ketophenmorpholine genannt.

Die Cumazonsäureverbindungen stellen Derivate der hypothetischen Cumazonsäure $COOH.C_6H_3<^{C(CH_3)_2-O}_{N\cdots\cdots CH}$ dar, in denen das Wasserstoffatom der Methenylgruppe des Condensationsrings durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt ist.

Die Oximanhydride endlich sind innere Condensationsproducte der Oxime von aromatischen o-Aldehydo- oder o-Ketonsäuren; ihre allgemeine Formel wird durch das Symbol $R''<^{CO—O}_{CR'=N}$ ausgedrückt.

Die Substitutionsbezeichnung geschieht nach folgenden Schemata:



Von den eigentlichen Benzoxazinen ist zur Zeit nur ein Repräsentant, das β-Phenylbenzoxazin $C_6H_4\langle^{O-CH_2}_{N=C.C_6H_5}$ (Phen-β-phenylpazoxin) bekannt. Die Verbindung entsteht durch Reduction von o-Nitrophenolphenacyläther (der durch Umsetzung von o-Nitrophenolsilber mit Phenacylbromid erhalten wird) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Lellmann, Donner Ber. 23, 173). Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4\langle^{O.CH_2.COC_6H_5}_{NO_2} + 3H_2 = C_6H_4\langle^{O-CH_2}_{N=C.C_6H_5} + 3H_2O.$$

Die intermediär gebildete Amidoverbindung ist nicht isolirt worden.

Die Phenmorpholine $C_6H_4\langle^{O-CH_2}_{NH-CH_2}$ und $C_6H_4\langle^{O-\quad -CH_2}_{N(CH_3)-CH_2}$ werden aus o-Anisidin $C_6H_4\langle^{OCH_3}_{NH_2}$ und Methyl-o-anisidin $C_6H_4\langle^{OCH_3}_{NHCH_3}$ (an Stelle der luftempfindlichen freien Amidophenole) gewonnen. Die Verbindungen werden beim Erhitzen mit Aethylenchlorhydrin auf 115—120° in Oxyäthylanisidin $C_6H_4\langle^{OCH_3}_{NH.CH_2.CH_2OH}$ und Oxyäthylmethylanisidin

$$C_6H_4\langle^{OCH_3}_{N(CH_3).CH_2.CH_2OH}$$

verwandelt, welche durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° unter Abspaltung der ätherbildenden Methyl- und Austausch der ω-Hydroxylgruppe in die chlorhaltigen Verbindungen $C_6H_4\langle^{OH}_{NH.CH_2.CH_2Cl}$ und $C_6H_4\langle^{OH}_{N(CH_3).CH_2.CH_2Cl}$ übergeführt werden.

Diese Producte spalten beim directen Erhitzen oder beim Kochen mit Natronlauge die Elemente des Chlorwasserstoffs ab und gehen in die oben bezeichneten Phenmorpholine über. Die Reaction entspricht den Gleichungen:

$$C_6H_4\langle^{OCH_3}_{NH_2} + Cl.CH_2.CH_2.OH = C_6H_4\langle^{OCH_3}_{NH.CH_2.CH_2OH} + HCl.$$

$$C_6H_4\langle^{OCH_3}_{NH.CH_2.CH_2OH} + 2HCl = C_6H_4\langle^{OH}_{NH.CH_2.CH_2.Cl} + CH_3Cl + H_2O.$$

$$C_6H_4\langle^{OH}_{NH.CH_2.CH_2Cl} = C_6H_4\langle^{O-CH_2}_{NH-CH_2} + HCl \text{ (Knorr Ber. 22, 2086).}$$

Ketophenmorpholin $C_6H_4\langle^{O-CH_2}_{NH-CO}$ ist durch Reduction der aus o-Nitrophenol und Monochloressigsäure entstehenden Glykol-o-nitrophenyläthersäure $C_6H_4\langle^{NO_2}_{O.CH_2.CO_2H}$ mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalt-

worden (Fritzsche J. pr. (2) 20, 288; Duparc Ber. 20, 1943) — Thate (J. pr. (2) 29, 178) giebt an, hierbei ein chlorhaltiges Derivat bekommen zu haben, verwendet zur Reduction Eisenfeile und Essigsäure und erhält ein um ca. 22° höher schmelzendes Product; — eine Verbindung von ähnlichem Schmelzpunkt (nicht analysirt) stellte Aschan (Ber. 20, 1523) aus o-Amidophenol dar, welches sich beim Erhitzen mit Chloracetylchlorid in Chloracetamidophenol verwandelt, das beim Erwärmen seiner alkalischen Lösung Condensation erleidet).

Ein zweites Ketophenmorpholin der Formel $C_6H_4\begin{cases}O-CO\\NH-CH_2\end{cases}$ entsteht beim Kochen von o-Amidophenol mit Chloressigsäure und Erhitzen des zunächst gebildeten Oxyphenylglycins $C_6H_4\begin{cases}OH\\NH.CH_2.CO_2H\end{cases}$ auf 100—105° (Vater J. pr. (2) 29, 282).

Endlich wird ein Ketonaphtomorpholin $C_{10}H_6\begin{cases}O-CH_2\\NH-CO\end{cases}$ und eine Sulfosäure desselben aus β-Naphtol (ev. β-Naphtolsulfosäure) und Chloressigsäure, Nitriren der entstandenen Naphtoxylessigsäure $C_{10}H_7.O.CH_2.COOH$ und Reduction des Products mit Zinn und Salzsäure erhalten (Badische Anilin- und Sodafabrik D. R. P. 58614).

Die Gruppe der Cumazonsäuren ist bisher nur durch 3 Verbindungen bekannt geworden, die als β-Methyl-, -Aethyl- und -Phenylcumazonsäure bezeichnet worden sind und den Formeln: $COOH.C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)_2-O\\N=\!=\!=C.CH_3\end{cases}$, $COOH.C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)_2-O\\N=\!=\!=C.C_2H_5\end{cases}$ und $COOH.C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)_2-O\\N=\!=\!=C.C_6H_5\end{cases}$ entsprechen.

Man gelangt zu diesen Körpern vom Nitrocuminol

$$(^1)CHO.C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)_2(^4)\\NO_2(_3)\end{cases}$$

aus, welches mit Permanganat und Alkali erwärmt in Nitrooxypropylbenzoësäure $COOH.C_6H_3\begin{cases}C(OH)(CH_3)_2\\NO_2\end{cases}$ übergeht (Widman Ber. 15, 2549). Schwefelwasserstoff verwandelt diese Säure in alkalischer Lösung in die entsprechende Amidoverbindung $COOH.C_6H_4\begin{cases}C(OH)(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}$ (Ber. 16, 2570). Kocht man die letztere mit Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid oder Benzoylchlorid, so werden die oben genannten Verbindungen gebildet. Die Reaction vollzieht sich entsprechend der allgemeinen Gleichung (Widman Ber. 16, 2576 ff.)

$$COOH.C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)_2OH\\NH_2\end{cases}+R.COOH=H_2O+COOH.C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)_2OH\\NH.CO.R\end{cases}$$

$$=COOH.C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)_2-O\\N=\!=\!=CR\end{cases}+H_2O.$$

Methylcumazonsäure ist auch aus der isolirten Acetamidooxypropylbenzoësäure und aus Acetamidopropenylbenzoësäure $COOH.C_6H_3\begin{cases}C_3H_5\\NH.CO.CH_3\end{cases}$ durch Kochen mit Salzsäure erhalten worden.

Phenmorpholin $C_6H_4<\begin{matrix}O—CH_2\\NH—CH_2\end{matrix}$. Aus Oxyäthyl-o-amidophenol durch rauchende HCl bei 160° und Kochen des Products mit NaOH (Knorr Ber. 22, 2096); soll auch aus $C_6H_4<\begin{matrix}O—CH_2\\NH—CO\end{matrix}$ durch Destillation mit Zinkstaub entstehen (Duparc Ber. 20, 1943; Miller Ber. 22, 1717 und 1871). Farbloses Oel. Siedep. 268°. Mit Wasserdampf flüchtig; färbt sich am Licht roth.

α-Methylphenmorpholin $C_6H_4<\begin{matrix}O———CH_2\\N(CH_3)—CH_2\end{matrix}$. Aus Oxyäthylmethyl-o-anisidin (Knorr Ber. 22, 2098). Oel. Sdp. 261°. Mit Wasserdampf flüchtig. Riecht stechend.

β-Ketophenmorpholin $C_6H_4<\begin{matrix}O—CH_2\\NH—CO\end{matrix}$. Aus Glycol-o-nitrophenyläthersäure durch $SnCl_2$ und HCl (Fritsche J. pr. (2) 20, 288; Duparc Ber. 20, 1943). Krystalle. Schmp. 144°.

Isomere Verbindung $C_8H_7NO_2$ (?). Aus Glycol-o-nitrophenyläthersäure durch Eisenfeile und Essigsäure (Thate J. pr. (2) 29, 178) und durch Kochen der alkalischen Lösung von Chloracetamidophenol (Aschan Ber. 20, 1524). Prismen oder Nadeln. Schmp. 166—167° (Th.); 169° (A.). Sublimirt. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

Chlorketophenmorpholin $C_8H_6ClNO_2$. Aus Glycol-o-nitrophenyläthersäure durch $SnCl_2$ und HCl (Thate J. pr. (2) 29, 183). Feine Nadeln. Schmp. 196 bis 197°. Sublimirt bei 130°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol.

γ-Ketophenmorpholin $C_6H_4<\begin{matrix}O—CO\\NH—CH_2\end{matrix}$. Durch Erhitzen von Oxyphenylglycin $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH\,.\,CH_2\,.\,COOH\end{matrix}$ auf 100—105° (Vater J. pr. (2) 29, 290). Würfel. Schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol. Verliert bei 143° ein Molecül H_2O.

β-Ketonaphtomorpholin $C_{10}H_6<\begin{matrix}(\beta)O—CH_2\\(\alpha)NH—CO\end{matrix}$. Aus α-Nitro-β-naphtoxylessigsäure durch Sn und HCl (Badische Anilin- und Sodafabrik D. R. P. 58614). Weisse Nädelchen. Schmp. 200—205°. Kaum löslich in Wasser, schwer in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und Eisessig.

β-Ketonaphtomorpholinsulfosäure $SO_3H\,.\,C_{10}H_6<\begin{matrix}(\beta)O—CH_2\\(\alpha)NH—CO\end{matrix}$. Das Natriumsalz entsteht aus Nitro-β-naphtoxylessigsulfosäure durch Sn und HCl (Bad. An.- und Sodafabrik D. R. P. 58614). Es bildet glänzende Blättchen.

β-Methylcumazonsäure $COOH\,.\,(^1)C_6H_3<\begin{matrix}(^4)C(CH_3)_2—O\\(^3)N=\!=\!=C\,.\,CH_3\end{matrix}$. Aus m-Amidooxypropylbenzoësäure und Essigsäureanhydrid (Widman Ber. 16, 2576). Rhomboëder. Schmp. 217—218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und verdünnten Mineralsäuren.

β-Aethylcumazonsäure $COOH\,.\,(^1)C_6H_3<\begin{matrix}(^4)C(CH_3)_2—O\\(^3)N=\!=\!=C\,.\,C_2H_5\end{matrix}$. Aus m-Amidooxypropylbenzoësäure und Propionylchlorid (Widman Ber. 16, 2585). Pyramiden. Schmp. 202°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

β-Phenylcumazonsäure $COOH\,.\,(^1)C_6H_3<\begin{matrix}(^4)C(CH_3)_2—O\\(^3)N=\!=\!=C\,.\,C_6H_5\end{matrix}$. Aus m-Amidooxypropylbenzoësäure und Benzoylchlorid (Widman Ber. 16, 2585). Krystalle. Schmp. 219—220°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Benzaldoximcarbonsäureanhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CO=O\\CH=N\end{matrix}$. Aus Phtalaldehydsäure, $NH_2OH\,.\,HCl$

ausgedrückt wird. Er entsteht durch Einwirkung einer wässerigen Lösung von Benzamidin auf Salicylsäureäther, bildet gelbliche, lange, feine Nadeln, schmilzt bei 246°, ist unlöslich in Wasser, Natronlauge und Salzsäure, wenig löslich in siedendem Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in concentrirter H_2SO_4.

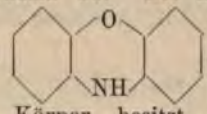
Acetylderivat $C_{21}H_{14}N_2O.C_2H_3O$. Durch Kochen der vorstehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (Pinner Ber. 23, 2938). Farblose glänzende Prismen. Schmp. 140—141°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

Verbindung $C_{22}H_{17}N_3O$. 3 Isomere (Pinner Ber. 23, 2939):

a) Aus o-Homosalicylsäureäther und Benzamidin. Schmp. 214°.
b) Aus m-Homosalicylsäureäther und Benzamidin. Schmp. 235°.
c) Aus p-Homosalicylsäureäther und Benzamidin. Schmp. 202°. Alle drei Verbindungen sind in Säuren und Alkalien unlöslich und lösen sich in viel siedendem Alkohol und Aceton. (Ueber eine auf gleiche Weise aus Hydrochinoncarbonsäureäther erhaltene Verbindung s. Ber. 23, 2939.)

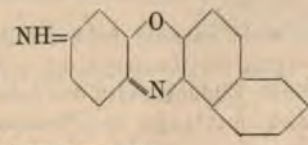
In nahen Beziehungen zu den Cumazonsäuren steht das schwefelhaltige Thiocumazon $C_6H_4\langle^{CH_2-O}_{NH-CS}$ oder $C_6H_4\langle^{CH_2-O}_{N=C.SH}$, welches beim mehrstündigen Kochen von o-Amidobenzylalkohol mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung erhalten wird: $C_6H_4\langle^{CH_2.OH}_{NH_2} + CS_2 = C_6H_4\langle^{CH_2-O}_{NH-CS} + H_2S$ (Paal, Laudenheimer Ber. 25, 2978). Die Verbindung bildet weisse, bei 142° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, die in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther, Eisessig und Benzol löslich sind. Sie löst sich in verdünnten Mineralsäuren und Aetzalkalien. Giebt ein schwer lösliches Platinchloriddoppelsalz und ein zerfliessliches Kalisalz.

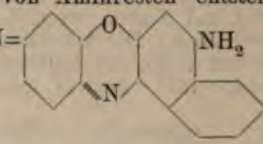
δ) Oxazine.

Die Gruppe der aromatischen Oxazine leitet sich von dem von Bernthsen (Ber. 20, 943) dargestellten Phenoxazin ab. Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht der Formel  . Ein homologer von Ris (Ber. 19, 2244) erhaltener Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_6\langle^{O}_{NH}\rangle C_{10}H_6$. Analog constituirt ist das von Seidel (Ber. 23, 183) entdeckte Triphendioxazin der Formel $C_6H_4\langle^{O}_{N}\rangle C_6H_4\langle^{O}_{N}\rangle C_6H_4$.

Alle übrigen zur Zeit bekannten Glieder dieser Gruppe enthalten Chinonimid- (Ammonium-) Gruppen oder Chinonsauerstoffatome in Parastellung zum Stickstoffatom des Oxazinrings.

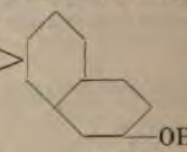
Zu den ersteren gehören:

(α)-Naphto-p-imidophenoxazin  , das von ihm

abgeleitete Meldola's Blau $\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\!\!>N=C_6H_3<\!\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!\!>C_{10}H_6$ und die durch Eintritt des Ammoniak- oder von Aminresten entstehenden Derivate desselben, wie Nilblau $\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\!\!>N=$  , die Verbindung

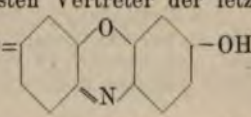
$$(p)\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\!\!>N=C_6H_3<\!\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!\!>C_{10}H_5\,.\,NHC_6H_5\ (p),$$ und das Cyanamin

$$(p)\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\!\!>N=C_6H_3<\!\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!\!>C_{10}H_5\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2.$$

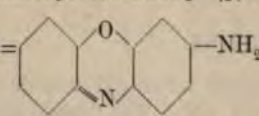
ferner Muscarin $(p)\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\!\!>N=C_6H_3<\!\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!\!>$  und

Gallocyanin $(p)\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\!\!>N=C_6H_3<\!\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!\!>C_6H\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\ (a)\\OH\ (p)\\COOH\ (o)\end{matrix}$.

Die wichtigsten Vertreter der letzteren sind:

Resorufin $O=$  und seine als Orcirufin bezeichnete

Dimethylverbindung $(p)\,O=C_7H_6<\!\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!\!>C_7H_6\,.\,OH,$

Resorufamin $O=$  , die Dimethylverbindung desselben

$O=C_6H_3<\!\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!\!>C_6H_3\,.\,N(CH_3)_2$, welche as-Dimethylamidochinoxazon genannt worden ist, und die Verbindung $(CH_3)_2N\,.\,C_6H_3<\!\!\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!\!>C_6H\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\ (a)\\O\ \ (p)\\NHC_6H_5\ (o)\end{matrix}$.

Phenoxazin wird bei 40stündigem Erhitzen von o-Amidophenol mit Brenzcatechin auf 260—280° in Druckröhren erhalten, entsprechend der Gleichung: $C_6H_4<\!\!\begin{matrix}OH\ (^1)\\NH_2\ (_2)\end{matrix}+\begin{matrix}(^1)OH\\2OH\end{matrix}\!\!>C_6H_4 = C_6H_4<\!\!\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\!\!>C_6H_4 + 2H_2O$ (Bernthsen Ber. 20, 943). Ein Dinitrophenoxazin $C_6H_4<\!\!\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\!\!>C_6H_2(NO_2)_2$ ist durch Einwirkung von Alkalien auf Pikryl-o-amidophenol $C_6H_4<\!\!\begin{matrix}OH\\NH\,.\,C_6H_2(NO_2)_3\end{matrix}$ gewonnen worden (Turpin Chem. Soc. 1891, 714 ff.).

(β)-Naphtoxazin entsteht beim Erhitzen von Thio-(β)-dinaphtylamin mit oberflächlich oxydirtem Kupferpulver (Ris Ber. 19, 2244).

Die wichtigste Bildungsweise der hauptsächlich in ihren Salzen bekannten Chinonimidabkömmlinge des Phenoxazins und seiner Homologen beruht

auf der Einwirkung von Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Basen auf Phenole oder Phenolsäuren oder von Nitrosoverbindungen tertiärer Amidophenole auf freie oder substituirte aromatische Amine.

Die Bildung der Condensationsproducte erfolgt, soweit Versuche darüber vorliegen, unter gleichzeitiger Oxydation; der in Wirksamkeit tretende Sauerstoff wird von dem nicht zur Condensation gelangenden Theil der Nitrosoverbindung geliefert, welche selbst zu der entsprechenden Amidoverbindung reducirt wird. So entsteht Gallocyanin beim Erwärmen der wässerigen Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit Gallussäure oder Tannin (Köchlin D. R. P. No. 19580). Die Reaction entspricht der Gleichung:

$$3(CH_3)_2N.C_6H_4.NO + C_6H_2\langle^{(OH)_3}_{COOH} + HCl =$$

$$(CH_3)_2Cl\rangle N=C_6H_3\langle^{O}_{N}\rangle C_6H\langle^{OH}_{OH}_{COOH} + (CH_3)_2N.(^1)C_6H_4.(^4)NH_2 + 3H_2O.$$

Aus Gallussäuremethylester entsteht in analoger Weise der Methylester des Gallocyanins, ein unter dem Namen Prune in den Handel kommender Farbstoff (Kern D. R. P. No. 45786).

Wird Gallocyanin mit Anilin bis zum Sieden des letzteren erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von CO_2 und H_2 die Verbindung

$$(CH_3)_2N.C_6H_3\langle^{O}_{N}\rangle C_6H\langle^{OH\,(a)}_{O\quad(p)}_{NHC_6H_5\,(o)}.$$

Erhitzt man β-Naphtol in Eisessiglösung mit HCl-Nitrosodimethylanilin, so entsteht unter gleichzeitiger Bildung von as-Dimethylparaphenylendiamin Meldola's Blau

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.NO + C_{10}H_7.OH + O =$$
$$(CH_3)_2Cl\rangle N=C_6H_3\langle^{O}_{N}\rangle C_{10}H_6 + 2H_2O$$

(Meldola Ber. 12, 2066).

In ähnlicher Weise wird Muscarin aus HCl-Nitrosodimethylanilin und dem sogenannten α-Dioxynaphtalin gebildet (Annaheim 1885 vgl. Nietzki, Bossi Ber. 25, 3003).

Das dem Meldola's Blau zu Grunde liegende (β)-Naphto-p-imidophenoxazin wird durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf die alkoholische Lösung von β-Naphtol erhalten (Nietzki, Otto Ber. 21, 1744):

$$ClN=C_6H_4=NCl + C_{10}H_7.OH = C_{16}H_{10}N_2O + 2HCl.$$

In diesem Fall verläuft die Reaction ohne Oxydation.

Erhitzt man Meldola's Blau mit Anilin (Nietzki, Bossi Ber. 25, 2999), as-Dimethylparaphenylendiamin und andern aromatischen oder mit secundären aliphatischen Aminen (Cassella & Co., D. R. P. 54658 und 56722), so entstehen unter Abspaltung von Wasserstoff Substitutionsproducte desselben.

Die mit Anilin gebildete Verbindung entsteht z. B. nach folgender Gleichung:

$$C_{18}H_{15}N_2OCl + C_6H_5NH_2 = C_{24}H_{20}N_3OCl + H_2.$$

Im Grossen erhält man das Resorufin beim Erhitzen von Resorcin mit ner mit salpetriger Säure gesättigten concentrirten Schwefelsäure auf 100° indschedler, Busch D. R. P. 14622). Es entsteht hier als Umwandngsproduct des zunächst gebildeten Resazurins, aus dem es auch direct rch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 210° oder durch Erwärmen it Natriumbisulfitlösung oder endlich durch Reduction mit Zinkstaub und chfolgender Luftoxydation erhalten werden kann (Weselsky, Benedikt . 5, 608). Im letzteren Fall (Behandlung mit Zinkstaub) wird zunächst das gleich aus Resazurin und Resorufin als Reductionsproduct entstehende ydroresorufin gebildet, das durch oxydirende Einflüsse stets in Resorufin ergeführt wird.

Das vielleicht der Constitutionsformel $O{=}C_6H_3{<}{\begin{matrix}O\\N(O)\end{matrix}}{>}C_6H_3 . OH$ ietzki Ber. 24, 3368) entsprechende Resazurin wird aus Resorcin und lpetriger Säure oder NO_2 erhalten (Weselsky, Benedikt M. 1, 889; 5, 607; unner, Krämer Ber. 17, 1849). Die Reaction vollzieht sich am leichtesten, nn eine ätherische Lösung von Resorcin mit rother rauchender HNO_3 rsetzt und einige Tage sich selbst überlassen wird.

Rein synthetisch ist es neuerdings von Nietzki (Ber. 24, 3367) darstellt worden, welcher unter Kühlung concentrirte Schwefelsäure auf die t Braunstein versetzte alkoholische Lösung gleicher Molecüle Resorcin und trosoresorcin einwirken liess. Da sich Resazurin, wie aus dem oben gegten hervorgeht, sehr leicht in Resorufin verwandelt, so entsteht das letztere ch hier als Hauptproduct der Reaction. — Ein Homologes des Resazurins nicht bekannt. Behandelt man die ätherische Lösung des dem Resorcin mologen Orcins mit salpetriger Säure, so entsteht nicht die dem Resazurin, ndern dem Resorufin entsprechende Verbindung, welche als Orcirufin zeichnet worden ist (Weselsky Ber. 17, 440; Krämer Ber. 17, 1882; Nietzki, äckler Ber. 23, 720; Liebermann Ber. 7, 1100).

Analog der vorher erwähnten Synthese des Resorufins wird Orcirufin ch beim Erwärmen der concentrirt schwefelsauren Lösung von Nitrosocin und Orcin gebildet (Nietzki, Mäckler Ber. 23, 722).

Erwärmt man die alkoholischen Lösungen von Resorcin oder Orcin mit inondichlorimid, so entstehen die basischen Farbstoffe, Resorufamin d Orcirufamin (Nietzki, Mäckler Ber. 23, 724).

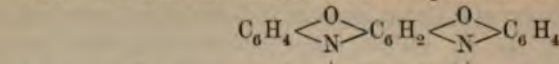
Ein Dimethylderivat des ersteren (Dimethylamidochinoxazon) ist aus dem eine Amidogruppe reicheren Dimethyldiamidochinoxazon durch lpetrige Säure, Alkohol und concentrirte H_2SO_4 erhalten worden (Möhlau r. 25, 1064). Das Letztere bildet sich bei der Oxydation einer alkoholischen sung von m-Oxy-p-amido-dimethylanilin (Möhlau Ber. 25, 1058). Die Umzung entspricht der Gleichung:

$$2C_6H_3{<}{\begin{matrix}NH_2 & (^1)\\OH & (^2)\\N(CH_3)_2 & (^4)\end{matrix}} + O_2 = {\begin{matrix}(p)O\\(m)NH_2\end{matrix}}{>}C_6H_2{<}{\begin{matrix}O\\N\end{matrix}}{>}C_6H_3 . N(CH_3)_2(p)$$
$$+ (CH_3)_2NH + 2H_2O.$$

Die Reaction vollzieht sich beim einstündigen Einleiten von Luft in die lte alkalische Lösung von Oxyamidodimethylanilin.

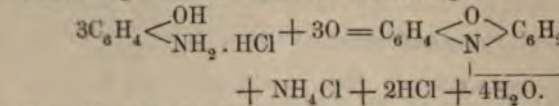
In gleicher Weise wird die entsprechende Dimethylverbindung erhalten.

Zwei Oxazinkerne enthalten das Triphendioxazin

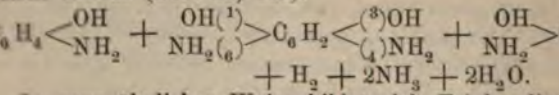


und die von ihm derivirenden Verbindungen.

Triphendioxazin ist zuerst durch Oxydation von o-Amidophenol erhalten worden. Es entsteht neben einem braunen amorphen Farbstoff, wenn durch die siedende wässerige Lösung des salzsauren Salzes des Phenols ein Luftstrom geleitet wird (Seidel Ber. 23, 183). Das Oxydationsproduct scheidet sich als braunrothe körnige Masse ab und wird durch Sublimation gereinigt. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:



Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn wasserfreies Diamidoresorcinsulfat mit reinem o-Amidophenol gemischt bis über den Schmelzpunkt erhitzt wird. Das Reactionsproduct sublimirt hier direct aus dem Komponentengemisch heraus (Ber. 23, 188).



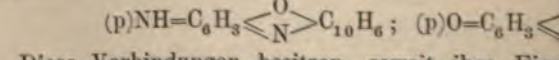
In ganz ähnlicher Weise bildet sich Triphendioxazin beim Kochen der essigsauren Lösung von o-Amidophenol mit salzsaurem Amidoazobenzol (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 2789).

Durch Kochen mit Phenylhydrazin wird die Base unter Spaltung des Phenylhydrazins im Benzol, Stickstoff und Wasserstoff in ihre Leukoverbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ verwandelt.

Ein Derivat der Stammform Triäthoxytriphendioxazin entsteht beim Behandeln der schwefelsauren Lösung von p-Amidophenetol mit Wasserstoffsuperoxyd (Kinzel Arch. f. Pharm. 229, 329 ff.).

Phenoxazin und Naphtophenoxazin sind feste krystallinische Verbindungen, welche unzersetzt sublimiren und bei vorsichtigem Erhitzen ohne stärkere Zersetzung destillirt werden können. Sie besitzen nur schwach basische Eigenschaften, lösen sich in concentrirten Säuren und werden aus diesen Lösungen beim Verdünnen unverändert ausgefällt.

Die Verbindungen dieser Gruppe erlangen durch den Eintritt von Amido- oder Hydroxylgruppen in die Parastellung (siehe die nachstehende Tabelle) der seitlichen Ringe und Oxydation der entstehenden Derivate chromogenen Charakter. Die gebildeten Oxydationsproducte sind ihrer Constitution nach Chinonimid- oder Chinonderivate der Phenoxazine, z. B.:



Diese Verbindungen besitzen, soweit ihre Eigenschaften nicht durch Substituenten beeinflusst sind, selbst keine färbenden Eigenschaften, dagegen färben ihre Salze gebeizte Faser. Eine Reihe dieser Gruppe angehörender

Körper wie Meldola's Blau, Gallocyanin, Muscarin, Fluorescirendes Blau etc. hat in der Technik ausgedehnte Verwendung gefunden.

Die Chinonimidderivate der Phenoxazine sind starke ätherlösliche Basen. Eintretende, stark negative Gruppen, z. B. Carboxyle, schwächen den basischen Charakter ab, ohne ihn indess ganz aufzuheben. Die Salze sind blaue, grünlich-blaue oder rothe Farbstoffe, welche durch reducirende Agentien unter Lösung der Chinonbindung und Entfärbung in wenig beständige Leukoverbindungen übergeführt werden. Erhitzt man die ätherlöslichen Basen, in welchen eine der Parastellungen der Seitenkerne frei ist, für sich oder erwärmt man die Salze derselben mit aromatischen oder secundären aliphatischen Aminen, so entstehen ätherunlösliche Basen (Cyanamine), deren Salze grünblaue Farbstoffe darstellen. Die Verbindungen bilden sich durch Eintritt des Aminrestes in die unbesetzte Parastellung unter Abspaltung von Wasserstoff. Sind beide Parastellungen der seitlichen Kerne durch fest haftende Gruppen substituirt, so tritt der Aminrest in die Orthostellung (vorausgesetzt, dass diese Stelle nicht oder durch eine leicht abspaltbare Gruppe substituirt ist). Dieser Gruppe gehören die aus Meldola's Blau ev. Gallocyanin und Anilin entstehenden Verbindungen an.

Die wichtigsten Vertreter der Chinonderivate des Phenoxazins sind Resorufin und Orcirufin. Die in gelben bis braunen Krystallen erhaltenen Verbindungen lösen sich in Wasser mit rother Färbung und gelbrother Fluorescenz. Die Verbindungen besitzen nur sehr schwach basische Eigenschaften, zeigen dagegen andererseits den Charakter ausgesprochener einbasischer Säuren. Aus der concentrirten Lösung derselben in kohlensauren Alkalien (durch Aetzalkalien werden die Körper leicht zersetzt) krystallisiren grünglänzende resp. blauschillernde Nadeln der Natriumsalze. Die alkoholischen Lösungen derselben zeichnen sich durch intensiv carmoisinrothe Färbungen und lebhaft gelbrothe Fluorescenz aus. — Die Verbindungen sind Farbstoffe, haben jedoch in der Technik keine Verwendung gefunden. Für die praktische Verwendung wichtiger sind ihre durch erhöhte Färbekraft und intensivere Fluorescenz ausgezeichneten Tetrabromderivate (Tetrabromresorufin wird als „Fluorescirendes Blau" bezeichnet; das Verhältniss zur nicht bromirten Verbindung erinnert an die Beziehungen des Eosins zum Fluorescein).

Die Hydroxylgruppe der Verbindungen ist durch Alkyle und den Acetylrest substituirt worden.

Reductionsmittel führen die Farbstoffe unter Lösung der Chinonbindung in farblose Hydroproducte über. Die Leukoverbindung des Resorufins stellt ein Dipara-dioxyphenoxazin $OH.C_6H_3<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>C_6H_3.OH$ dar. Die in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper besitzen den Charakter ausgesprochener Säuren, zersetzen kohlensaure Alkalien, werden aber in alkalischer Lösung fast augenblicklich durch den Luftsauerstoff in die entsprechenden Chinone zurückverwandelt.

Die durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid aus ihnen gebildeten Triacetylderivate sind beständiger.

Wird die Hydroxylgruppe des Resorufins oder Orcirufins durch den Ammoniakrest ersetzt, so entstehen die Farbstoffe Resorufamin und

Nitrosodimethyl-m-amidophenol (N., B. Ber. 25, 3001). Lange grünglänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Die freie Base $C_{24}H_{19}NO_3$ bildet feine braunschillernde Nadeln und schmilzt gegen 275°.

Cyanamin $(p)(CH_3)_2\underset{Cl}{>}N:C_6H_3<\overset{O}{\underset{N}{>}}C_{10}H_5.NH.(^1)C_6H_4.(^4)N(CH_3)_2$. Durch Erhitzen von Meldola's Blau mit Alkalien (Witt Ber. 23, 2249); durch Einwirkung von Dimethylparaphenylendiamin auf Meldola's Blau (Cassella & Co. D. R. P. 54658 und 56722). Constitution s. Nietzki, Bossi Ber. 25, 3002) Krystallisirt aus Alkohol in grünen metallglänzenden Täfelchen oder Prismen, löst sich in Wasser mit blauer Farbe. Die freie Base krystallisirt aus Chloroform in feinen schwarzbraunen Blättchen (Witt) und ist mit rothvioletter Farbe wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, reichlicher in siedendem Xylol.

Muscarin $(CH_3)_2\underset{Cl}{>}N:C_6H_3<\overset{O}{\underset{N}{>}}C_{10}H_5.OH$. Durch Einwirkung von HCl-Nitrosodimethylanilin auf (sogen.) α-Dioxynaphtalin (J. Annaheim 1885). Braunviolettes Pulver. Mit blauvioletter Farbe schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Färbt gebeizte Faser blau.

Anilinderivat $C_{24}H_{20}N_3O_2Cl$. Aus Muscarin und Anilin (Nietzki, Bossi Ber. 25, 3004). Cantharidengrüne Nadeln. In heissem Alkohol mit grünlich blauer Farbe löslich. Die freie Base bildet braunschillernde Nadeln.

Resorufin $(p)O=C_6H_3<\overset{O}{\underset{N}{>}}C_6H_3.OH(p)$. Durch Erwärmen von Resazurin mit concentrirter H_2SO_4 auf 210°, und aus ammoniakalischem Resazurin mit Zinkstaub oder Natriumbisulfit (Weselsky, Benedikt M. 5, 608); aus Resorcin und Nitrosylschwefelsäure, oder Resorcin, Nitrobenzol oder p-Nitrotoluol und concentrirter H_2SO_4 (Brunner, Krämer Ber. 15, 174; 17, 1850; Krämer Ber. 17, 1875); durch Erhitzen von Nitrosoresorcin und Resorcin mit Vitriolöl (Fèvre Bull. 39, 593); durch Erhitzen von Resorcin mit salpetrige Säure-haltiger H_2SO_4 oder einer concentrirt schwefelsauren Lösung von Nitrosoresorcin und Resorcin (Bindschedler, Busch D. R. P. 14622); aus Nitrosophenol, Resorcin und Vitriol; Nitrosoresorcin, Phenol und Vitriol; p-Amidophenol, Resorcin, Vitriol und Braunstein; aus Chinonchlorimid, Resorcin und Vitriol (Nietzki, Dietze, Mäckler Ber. 22, 3035/36). Kleine braune Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, löslich in heissem Anilin und heissen concentrirten Säuren. Leicht löslich in Alkalien. Das Kaliumsalz bildet braune Schuppen.

Resorufinäthyläther $C_{12}H_6NO_3.C_2H_5$. Durch Erhitzen von Resorufinsilber mit Jodäthyl und Alkohol (Nietzki, Dietze, Mäckler Ber. 22, 3028) und durch Einwirkung von rother rauchender HNO_3 auf die ätherische Lösung von Resorcinäthyläther (Weselsky M. 1, 893). Orangerothe Nadeln. Schmp. 225° (N., D., M.), 228° (W). Sublimirt unzersetzt. Löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe.

Acetylresorufin $C_{12}H_6NO_3.C_2H_3O$. Durch Kochen von Resazurin oder Resorufin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Weselsky, Benedikt M. 5, 611; Nietzki, Dietze, Mäckler Ber. 22, 3029). Orangefarbene Schuppen oder lange Nadeln. Schmp. 223°. Sublimirt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Essigsäure.

Chlorderivat der Acetylverbindung $C_{12}H_5ClNO_3.HCl$ (?) Durch Erhitzen von Resazurin mit Acetylchlorid auf 100° (Weselsky Ann. 162, 288; Brunner, Krämer Ber. 17, 1854). Goldgelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkali. Neben dieser Verbindung entsteht ein alkohollösliches Product $C_{26}H_{21}Cl_3N_2O_6$ (?).

Tetrabromresorufin (Fluorescirendes Blau) $C_{12}H_5Br_4NO_3$. Durch Behandeln von Resorufin mit Brom (Bindschedler, Busch D. R. P. 14622, Nietzki, Dietze, Mäckler Ber. 22, 3030; Weselsky, Benedikt M. 5, 612; Brunner, Krämer Ber. 17, 1863) Krystalle. Das Natriumsalz bildet grünglänzende Nadeln.

Salzsaures Hydroresorufin $C_{12}H_9NO_3.HCl$. Durch Erwärmen von Resazurin oder Resorufin mit Zinnchlorür und HCl (Weselsky Ann. 162, 279; Brunner, Krämer Ber. 17, 1859). Fast farblose breite Nadeln. Färbt sich an der Luft grün. Geht leicht in Resorufin über. Bildet mit frisch gefälltem Resorcin eine in kupferglänzenden Nadeln krystallisirende chinhydronartige Verbindung, die

in Alkohol mit grünblauer Farbe löslich ist. Das Chlorhydrat derselben entsteht beim Erhitzen von HCl-Hydroresorufin (Nietzki, Dietze, Mäckler Ber. 22, 3033; Brunner, Krämer Ber. 17, 1858, 1862).

Triacetylderivat $C_{12}H_6NO_3(C_2H_3O)_3$. Durch Kochen von HCl-Hydroresorufin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Nietzki, Dietze, Mäckler Ber. 22, 3031) Lange, farblose, seideglänzende Nadeln. Schmp. 216°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Eisessig.

Verbindung $C_{18}H_6N_7O_{15}=C_{18}H_6N_4O_6(NO_3)_3$ (?). Durch Erhitzen von Resazurin mit concentrirter HNO_3 (Weselsky Ann. 162, 281; Brunner, Krämer Ber. 17, 1865). Metallglänzende rothe Nadeln. Löslich in Wasser, Aether und Alkohol mit indigoblauer Farbe.

Verbindung $C_{36}H_6N_{14}O_{27}=C_{36}H_6N_8O_9(NO_3)_6$. Durch Erhitzen von Resorufin mit concentrirter HNO_3 (Weselsky Ann. 162, 283; Brunner, Krämer Ber. 17, 1865; 18, 587). Kurze, feine, dunkelrothe Nadeln (aus HNO_3) oder mit $11H_2O$ in dem Kaliumpermanganat gleichenden Stücken. Mit Purpurfarbe löslich in Alkohol, Aether und Wasser.

Resazurin $C_{12}H_7NO_4 = O{=}C_6H_3{<}^{O}_{NO}{>}C_6H_3 . OH$ (?). Durch Einwirkung von rother rauchender HNO_3 auf die ätherische Lösung von Resorcin (Weselsky, Benedikt M. 1, 869; 5, 607; Brunner, Krämer Ber. 17, 1849). Fällt aus der Lösung seiner Salze in kleinen gelbbraunen Krystallnadeln (Nietzki, Dietze, Mäckler Ber. 22, 3022), krystallisirt aus Eisessig in kleinen grünschillernden Prismen. Schmilzt unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Aether. In ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich. Das Na-Salz bildet cantharidenglänzende Krystalle.

Resazurinäthyläther $C_{12}H_6NO_4 . C_2H_5$. Aus Resazurinsilber und Aethyljodid (Nietzki, Dietze, Mäckler Ber. 22, 3023) und durch Einwirkung von mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure auf Resorcinmonoäthyläther (Weselsky, Benedikt M. 1, 893). Dunkelrothe Nadeln. Schmp. 215° (N., D., M.), cr. 230° (W., B.). Unlöslich in Wasser, Aether und verdünnter KHO, schwer löslich in siedendem Alkohol. (Aus Resazurin, Alkohol und HCl bei 100° entsteht ein chlorhaltiges Product, M. 1, 889; Ber. 23, 720).

Acetylresazurin $C_{12}H_6NO_4 . C_2H_3O$. Durch Erwärmen von Resazurinnatrium mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Nietzki, Dietze, Mäckler Ber. 22, 3024). Rubinrothe Nadeln. Schmp. 222°. Geht durch Erwärmen mit Sodalösung in Resazurin über.

Tetrabromresazurin $C_{12}H_3Br_4NO_4$. Wird aus alkalischen Resazurinlösungen durch Bromwasser ausgeschieden (Weselsky, Benedikt M. 5, 613; Nietzki, Dietze, Mäckler Ber. 22, 3025). Blauer Farbstoff. Das Natriumsalz krystallisirt in kleinen, grünglänzenden, in Alkohol mit blauer Farbe löslichen Nadeln. — Nach Brunner und Krämer entsteht aus Brom und Resazurinnatrium das Salz $C_{12}H_7Br_2NO_4 . HBr$ (Ber. 17, 1862).

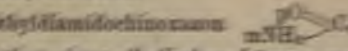
Oxyresazurin $C_{18}H_{12}N_2O_7$ (?). Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die alkalische Lösung von Resazurin (Ehrlich M. 8, 425 ff.). Bräunliche Nadeln oder Blättchen. Löslich in Alkohol und in Alkalien.

Hydroproduct $C_{18}H_{16}N_2O_7$ (?). Aus Oxyresazurin durch Zinkstaub und Ammoniak (ibid.). Lange, farblose Nadeln.

Dimethylamidochinoxazon $(p)O{=}C_6H_3{<}^{O}_{N}{>}C_6H_3 . N(CH_3)_2$. Durch Behandeln von Dimethyldiamidochinoxazon mit Amylnitrit, Alkohol und Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Nitrosoresorcin auf Dimethyl-m-amidophenol in schwefelsaurer Lösung (Möhlau Ber. 25, 1064/65). Braune, concentrisch gruppirte Nadeln oder braunschwarze glänzende Krystalle. Schmilzt oberhalb 250°. Löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol, schwer in Aether. Farbstoff.

as-Dimethyldiamidochinoxazon $\begin{matrix}pO\\mNH_2\end{matrix}{>}C_6H_2{<}^{O}_{N}{>}C_6H_3 . N(CH_3)_2p$. Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die alkalische Lösung von m-Oxy-p-amidodimethylanilin (Möhlau Ber. 25, 1058). Messingglänzende rhombische Krystalle

(aus Alkohol). Schmp. 223°. Schwer löslich in siedendem Wasser (mit blauer Farbe). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Dreisäurige Base. Farbstoff.

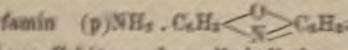
m-Diäthyldiamidochinonmonimid  Durch Oxydation einer alkalischen Lösung von m-Oxy-p-amidodiäthylanilin (Möhlau Ber. 25, 2066). Messinggl änzende Prismen oder feine Nadeln. Sublimirt bei 200°, schmilzt bei 211°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether. Farbstoff.

Orcirufin (Dimethylresorufin) $C_{14}H_{11}NO_3 = C_{12}H_3(CH_3)_2NO_3$. Durch Einwirkung von rother rauchender HNO_3 auf die ätherische Lösung von Orcin (Weselsky Ber. 17, 440; Krämer Ber. 17, 1637). Entsteht auch in unreinem Zustande beim Behandeln der concentrirt-schwefelsauren Lösung von Orcin mit Natriumnitritlösung (Liebermann Ber. 7, 1190) und aus Nitrosoorcin und Orcin in schwefelsaurer Lösung (Nietzki, Mäckler Ber. 23, 720–722). Hellbrauner krystallinischer Niederschlag (aus dem Natriumsalz) oder dunkelbraune kleine Nadeln (aus Aether). Löslich in Alkohol und in Eisessig, schwer in Aether. Wird von verdünnter Alkalilauge mit rother Farbe gelöst. Das Natriumsalz bildet blauschillernde Nadeln.

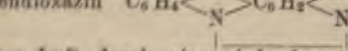
Orcirufinäthyläther $C_{16}H_{15}NO_3 . C_2H_5$. Aus Orcirufinsilber und Jodäthyl (Nietzki, Mäckler Ber. 23, 721). Gelbrothe Nadeln. Schmp. 269°. Löslich in Alkohol.

Acetylorcirufin $C_{14}H_{10}NO_3 . C_2H_3O$. Durch Erwärmen von Orcirufin mit Essigsäureanhydrid (Nietzki, Mäckler Ber. 23, 721). Orangegelbe Nadeln. Schmp. 204°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Verbindung $C_{14}H_7N_3O_{10}$. Durch Behandeln von Orcirufin mit heisser concentrirter HNO_3 (Weselsky Ber. 17, 440). Zinnoberrothe Prismen. Mit carmoisinrother Farbe in Wasser und Alkohol löslich. Verpufft oberhalb 160°.

Orcirufamin  Durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung von Chinondichlorimid und Orcin (Nietzki, Mäckler Ber. 23, 724). Kleine braune Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, mit rothvioletter Farbe in Alkohol löslich. Die mit Säuren gebildeten Salze haben keine constante Zusammensetzung. Bildet mit Alkalien Salze. *Farbstoff*

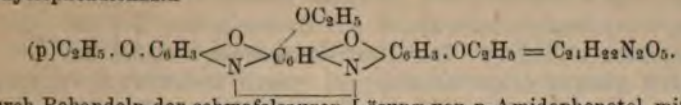
Acetylderivat $C_{15}H_9N_3O_3 . C_2H_3O$. Durch Erwärmen von Orcirufamin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Nietzki, Mäckler Ber. 23, 725). Kleine, braune, sternförmig gruppirte Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in heissem Anilin. Besitzt weder saure noch basische Eigenschaften.

Triphendioxazin  Beim Durchleiten von Luft durch eine siedende wässerige Lösung von o-Amidophenol (Seidel Ber. 23, 183), durch Erhitzen eines Gemenges von symmetrischem Diamidoresorcinsulfat und o-Amidophenol (S. Ber. 23, 188) und durch Erhitzen von o-Amidophenol mit HCl-Amidoazobenzol in essigsaurer Lösung (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 2789). Dunkelrothe, bläulich glänzende Krystalle. Sublimirt oberhalb 250° unter Bildung grüner Dämpfe. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Aether, Schwefelkohlenstoff, löslich in Xylol, Nitrobenzol, Anilin, Naphtalin, etc. Die Lösungen fluoresciren. Farbstoff.

Dihydrotriphendioxazin $C_{18}H_{12}N_2O_2$. Aus Triphendioxazin durch Erhitzen mit Phenylhydrazin in Xylol (Seidel Ber. 23, 186). Farblose Blättchen. Zersetzt sich gegen 250 unter Abspaltung von Wasserstoff. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Kann aus Pyridin unter Zusatz von Phenylhydrazin umkrystallisirt werden. Wird beim Erhitzen mit Anilin und Nitrobenzol in den Farbstoff zurückverwandelt.

Diacetyldihydrotriphendioxazin $C_{18}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. Durch Kochen von Dihydrotriphendioxazin mit Essigsäureanhydrid (Seidel Ber. 23, 187). Fast farblose Blättchen. Schmp. 295°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Triphendioxazin. Löslich in Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, etc.

Triäthoxytriphendioxazin

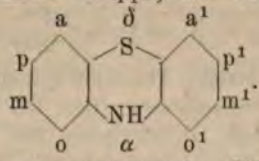


$$(p)C_2H_5.O.C_6H_3\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\rangle C_6H\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\rangle C_6H_3.OC_2H_5 = C_{21}H_{22}N_2O_5.$$

Durch Behandeln der schwefelsauren Lösung von p-Amidophenetol mit Wasserstoffsuperoxyd und Zerlegen des Reactionsproducts mit Alkali (Kinzel Arch. d. Pharm. 229, 329 ff.). Braunes Pulver. Sublimirt in feinen Nadeln. Krystallisirt aus Essigsäure. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol. Bildet mit concentrirten Säuren violette und blaue Salze, die durch Wasser zersetzt werden.

ε) Gruppe des Thiodiphenylamins (Thiazine).

Die aromatischen Thiazine sind völlige Analoga der eben besprochenen Oxazine. An Stelle des Sauerstoffs des mittelständigen Kerns derselben enthalten sie ein Schwefelatom.

Die Stammsubstanz dieser Gruppe, das Thiodiphenylamin, besitzt demnach die Constitution  . Von Homologen dieser Verbindung sind Thiophenyl-α-naphtylamin, Thiophenyl-β-naphtylamin der Formel $C_6H_4\langle\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}\rangle C_{10}H_6$ und zwei isomere Thio-β-dinaphtylamine, $C_{10}H_6\langle\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}\rangle C_{10}H_6$ bekannt. Derivate dieser Verbindungen entstehen durch Eintritt von Substituenten in den Imidrest des Thiazinkerns und in die seitlichen Ringe. Die letzteren sind vorzugsweise durch Nitro-, Amido- und Hydroxylgruppen substituirt worden. Diejenigen Amido- und Hydroxylsubstitutionsproducte der Reihe, in welchen die substituirenden Reste eine p-Stellung der Seitenkerne einnehmen, sind Leukoverbindungen von Farbstoffen, die sehr leicht unter Abspaltung je eines Wasserstoffatoms der substituirenden Gruppe und des Imidrestes des Thiazinkerns in die durch ihre färbenden Eigenschaften ausgezeichneten entsprechenden Chinon-, Chinonimid- oder Ammoniumderivate übergehen. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind Thionin $(p)\,NH_2.C_6H_3\langle\begin{matrix}S\\N\end{matrix}\rangle C_6H_3{=}NH$, Methylenblau $(CH_3)_2N.C_6H_3\langle\begin{matrix}S\\N\end{matrix}\rangle C_6H_3{=}N(CH_3)_2Cl$ und Thionol $OH.C_6H_3\langle\begin{matrix}S\\N\end{matrix}\rangle C_6H_3{=}O$; die zugehörigen Leukoverbindungen entsprechen den Formeln:

$$NH_2.C_6H_3\langle\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}\rangle C_6H_3.NH_2;\quad (CH_3)_2N.C_6H_3\langle\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}\rangle C_6H_3.N(CH_3)_2 \text{ und}$$

$$OH.C_6H_3\langle\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}\rangle C_6H_3.OH.$$

Die Constitutionen dieser Verbindungen sind durch die ausführlichen Arbeiten Bernthsen's (Ann. 230, 73—212) aufgeklärt worden.

Man stellt das Thiodiphenylamin in einer zur Erläuterung seiner

Constitution sehr anschaulichen Synthese durch 30stündiges Erhitzen im Rohr von o-Amidophenylmercaptan mit Brenzcatechin auf 230—240° dar (Bernthsen Ber. 19, 3255). Das Reactionsproduct, welches aus dem Rohrinhalt durch Auslaugen mit Alkalien und Säuren isolirt wird, entsteht unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}SH\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}(^1)OH\\(_2)OH\end{matrix}>C_6H_4 = C_6H_4<\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}>C_6H_4 + 2H_2O.$$

Einfacher und glatter als diese wenig ergiebige Synthese gestaltet sich die ebenfalls von Bernthsen (Ann. 230, 77) angegebene Darstellungsweise des Thiodiphenylamins aus dem Diphenylamin, welches beim anhaltenden Schmelzen mit Schwefel an Stelle zweier zur verbindenden Imidgruppe in Orthostellung stehenden Wasserstoffatome der Benzolkerne ein Schwefelatom aufnimmt. Die abgespaltenen H-Atome treten mit einem zweiten Atom Schwefel in Verbindung. Die Reaction beginnt oberhalb 200° und wird durch 6—8stündiges, schliesslich bis zum Sieden des Gemisches gesteigertes Erhitzen zu Ende geführt. Sie entspricht der Gleichung:

$$C_6H_5 . NH . C_6H_5 + S_2 = C_6H_4<\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}>C_6H_4 + H_2S.$$

In ähnlicher Weise entsteht Thiodiphenylamin aus Diphenylamin und zweifach Chlorschwefel in Benzollösung (Ber. 21, 2064) und Antimonpentachlorid, ferner aus salzsaurem Diphenylamin und $Na_2S_2O_3$ (Ann. 230, 87); einfach Chlorschwefel bildet (in Ligroïnlösung) bei niederen Temperaturen Dithiodiphenylamin $NH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>S_2$; bei rascherem Operiren entsteht direct Thiodiphenylamin (Ber. 21, 2064).

Ganz analog ist die Bildung von Thio-β-dinaphtylamin (Ris Ber. 19, 2241), Thiophenyl-α-naphtylamin und Thiophenyl-β-naphtylamin beim langsamen Erhitzen von β-Dinaphtylamin ev. Phenyl-α- oder β-naphtylamin mit Schwefel auf 240—250°.

Einfach Chlorschwefel reagirt mit β-Dinaphtylamin in Benzollösung unter Bildung zweier isomerer Dithiodinaphtylamine (neben wenig Thio-β-dinaphtylamin), welche beim Kochen in Cumol- oder Anilinlösung unter Abspaltung von H_2S in das von Ris erhaltene Thiodinaphtylamin übergehen. Eine dem letzteren isomere Verbindung entsteht aus β-Dinaphtylamin und zweifach Chlorschwefel in Benzol (Kym Ber. 21, 2812).

Alkylderivate der Thiazine, deren Substituenten das Wasserstoffatom der Imidgruppe ersetzen, können, ebenso wie die Acetyl- und Benzoylverbindungen, durch directe Substitution derselben beim Kochen mit den Halogeniden der einzuführenden Radikale (Methyljodid, Acetylchlorid) erhalten werden. Man gewinnt übrigens die alkylirten Thiazine auch aus alkylirten secundären aromatischen Aminen beim Schmelzen mit Schwefel.

So werden Methyl- und Aethyl-β-dinaphtylamin $(C_{10}H_7)_2 . N . C_2H_5$ in die auch durch Substitution erhaltenen Methyl- bezw. Aethylthiodinaphtylamine übergeführt. Dagegen ist aus Methyldiphenylamin und zweifach Chlorschwefel ein dem durch directe Methylirung erhaltenen isomeres Methylthiodiphenylamin erhalten worden (Ber. 21, 2065).

Die in p-Stellung Amido- oder substituirte Amidogruppen enthaltenden

Abkömmlinge des Thiodiphenylamins sind, wie vorher bemerkt, Leukoverbindungen der wichtigen Farbstoffe der Methylenblaureihe.

Die Verbindungen können aus Thiodiphenylamin selbst erhalten werden. Letzteres bildet beim Eintragen in abgekühlte concentrirte HNO_3 (spez. Gew. 1,44) zwei isomere Dinitrothiodiphenylaminsulfoxyde

$$NH\langle\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_3(NO_2)\end{matrix}\rangle SO;$$

welche durch Reductionsmittel wie Schwefelammonium, Zinnchlorür, Eisen, Zinn oder Zink und Salzsäure etc. in die entsprechenden Amidoverbindungen $NH\langle\begin{matrix}C_6H_3(NH_2)\\C_6H_3(NH_2)\end{matrix}\rangle S$ (α- und β-) umgewandelt werden.

Durch Erhitzen mit Alkylhaloïden werden die Amidogruppen der letzteren durch Alkyle substituirt (Bernthsen Ann. 230, 116—135; D. R. P. 25150).

p-Amidothiodiphenylamin $NH\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3(NH_2)\end{matrix}\rangle S$ ist auch durch Erhitzen gleicher Theile von p-Amidodiphenylamin und S erhalten worden (Ber. 11, 1035).

Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, führen die Amidoverbindungen leicht in die entsprechenden Farbstoffe über, aus denen sie umgekehrt durch Reduction erhalten werden können. — Diese Farbstoffe werden direct nach folgenden Methoden gewonnen:

Die älteste, von Lauth (Ber. IX, 1035) angegebene beruht auf der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die mit Schwefelwasserstoffwasser versetzte Lösung eines aromatischen Paradiamins, in welchem eine Amidogruppe nicht (durch Alkyle etc.) substituirt sein darf. Lauth wandte seine Methode auf p-Phenylendiamin selbst an und gelangte zu dem der schlechten Ausbeutung wegen technisch nicht verwertheten Thionin.

Die Reaction verläuft nach den Gleichungen:

$$NH_2 . C_6H_3\langle\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix}\rangle C_6H_3 . NH_2 + H_2S + 2O.$$

$$= NH_2 . C_6H_3\langle\begin{matrix}S\\NH_2\end{matrix}\rangle C_6H_3 . NH_2 + 2H_2O.$$

$$NH_2 . C_6H_3\langle\begin{matrix}S\\NH_2\end{matrix}\rangle C_6H_3 . NH_2 = NH_2 . C_6H_3\langle\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}\rangle C_6H_3 . NH_2 + NH_3.$$

$$NH_2 . C_6H_3\langle\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}\rangle C_6H_3 . NH_2 + O = NH_2 . C_6H_3\langle\begin{matrix}S\\N\end{matrix}\rangle C_6H_3{=}NH + H_2O.$$

Ungleich quantitativer geht dieser Process vor sich, wenn an Stelle von p-Phenylendiamin die Mono- und die asymmetrischen Dialkylderivate desselben (ev. seiner Homologen) verwendet werden. So ist im Jahr 1886 aus Dimethyl-p-phenylendiamin $NH_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2$ (Caro D. R. P. 1886) das für die Farbenindustrie hervorragend wichtige Methylenblau erhalten worden.

Die zweite Methode beruht darauf, gleiche Molecüle eines Paradiamins, eines Monamins und eines Hyposulfits ($Na_2S_2O_3$) mit Oxydationsmitteln zu behandeln (C. Roth D. R. P. 38573).

Zur Darstellung von Methylenblau nach diesem Verfahren kocht man die mit unterschwefligsaurem Natron und Kaliumbichromat versetzte wässerige Lösung eines Gemenges von HCl-Dimethyl-

sublimirt und bei hohen Temperaturen fast unzersetzt destillirt. In organischen Solventien ist es leicht löslich. Der Körper besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, ist in verdünnten und den meisten concentrirten Mineralsäuren unlöslich und löst sich nur in concentrirter Schwefelsäure (unter Zersetzung?). Die kalte schwefelsaure Lösung ist grünbraun gefärbt, beim Erwärmen schlägt die Farbe in Blauviolett um. Thiodiphenylamin wird durch oxydirende Agentien leicht verändert. Die feste Verbindung färbt sich an der Luft grün, die alkoholische Lösung roth; $FeCl_3$ färbt dieselbe zunächst grün und fällt dann einen eisenhaltigen Niederschlag.

Silbernitrat und Platinchlorid werden reducirt. Die Oxydationsproducte werden wahrscheinlich durch Addition von Sauerstoff an das Schwefelatom des Thiazinkerns gebildet.

Gegen Reductionsmittel ist die Verbindung sehr beständig. Sie wird durch nascirenden Wasserstoff nicht reducirt und destillirt selbst über glühenden Zinkstaub theilweis unzersetzt. Als Nebenproduct wird im letzteren Falle Diphenylamin gebildet; in gleicher Weise bildet sie auch beim Erhitzen mit Chlorzink in geringer Menge Diphenylamin, woraus sich die Entstehung von Phenylacridin beim Erhitzen von Thiodiphenylamin mit $ZnCl_2$ und Benzoësäure erklärt. Etwas anders verläuft die Entschwefelung des Thiodiphenylamins durch Kupfer; beim anhaltenden Kochen der Verbindung mit frisch reducirtem Kupferpulver wird Schwefelkupfer gebildet, die frei gewordenen Stellen der seitlichen Kerne werden aber nicht, wie vorher, durch eintretenden Wasserstoff abgesättigt, sondern treten mit einander in Verbindung; es entsteht Carbazol:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}\!>\!C_6H_4 + Cu = CuS + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}\text{———}\\NH\end{matrix}\!>\!C_6H_4.$$

Salpetersäure wirkt nitrirend auf die Seitenkerne. Die eingetretenen Nitrogruppen können leicht in Amidogruppen verwandelt, letztere alkylirt und durch Hydroxyl ersetzt werden.

Bei der Einwirkung von Alkyljodiden wird der Imidrest des Thiazinkerns substituirt. Die entstehenden Derivate sind völlige Analoga des Thiodiphenylamins. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid wirken unter Einführung des Säurerests in den Thiazinkern. Phosgen reagirt unter Bildung von Thiodiphenylaminharnstoffchlorid $S\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!N\,.\,COCl$, dessen Chloratom in bekannter Weise durch Reste primärer und secundärer Amine, auch durch einen zweiten Thiodiphenylaminrest substituirbar ist.

Die Homologen des Thiodiphenylamins sind der Stammsubstanz in jeder Beziehung ganz ähnlich.

Zu erwähnen ist, dass aus Thio-β-dinaphtylamin durch oberflächlich oxydirtes Kupferpulver (vollständig reducirtes liefert das entsprechende Carbazol) Naphtoxazin $C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\!>\!C_{10}H_6$ erhalten worden ist. —

Die Dithiodinaphtyl- oder naphtylphenylamine werden durch anhaltendes Kochen mit Cumol oder Anilin in Monothioverbindungen umgewandelt.

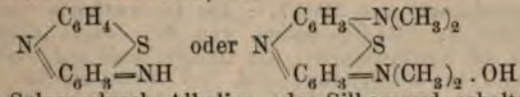
Farbstoffe.

Wie schon mehrfach erwähnt, sind die in p-Stellung der Seitenkerne durch Amido- oder Hydroxylgruppen substituirten Thiodiphenylamine Leuko-

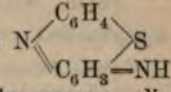
verbindungen von Farbstoffen. Die Körper sind weiss oder farblos, färben sich aber leicht, besonders in feuchtem Zustande, durch den Einfluss von Luftsauerstoff, wobei die ihnen entsprechenden Chinon- ev. Chinonimidderivate gebildet werden.

Die Amidgruppen enthaltenden Verbindungen sind ausgesprochene Basen, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze bilden.

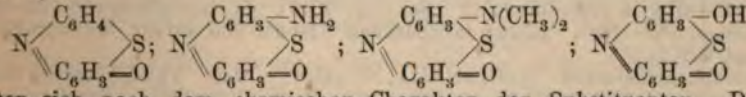
Die eigentlichen Farbbasen, wie



die aus ihren Salzen durch Alkalien oder Silberoxyd erhalten werden, sind roth bis blau gefärbt; die alkoholischen Lösungen derselben sind mit Ausnahme des nicht weiter substituirten Imidothiodiphenylamins

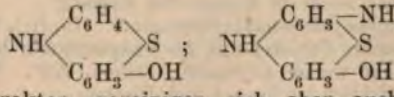


(gelbroth) violett bis blau und zeigen lebhafte röthliche Fluorescenz; die ätherischen Lösungen (die Verbindungen sind in Aether schwer löslich) besitzen meist rothgelbe Färbungen. Mit Mineralsäuren bilden diese Basen theils additionell wie Imidothiodiphenylimid und Thionin, theils unter Wasseraustritt, wie die Methylenblaubase, intensiv gefärbte und durch ihre Färbekraft ausgezeichnete Salze, die eigentlichen Thioninfarbstoffe. Die vorzugsweise dargestellten salzsauren Salze sind in Wasser und Alkohol mit violetter bis tiefblauer Farbe löslich. Die festen Verbindungen bilden grüne oder blaue metallglänzende Krystalle. Die Lösungen werden durch Jodkalium, unter Abscheidung der schwerer löslichen Jodide und durch Metallsalze, wie $ZnCl_2$, $HgCl_2$ etc. unter Bildung von Doppelsalzen gefällt. Reductionsmittel führen die Farbstoffe in die farblosen Leukoverbindungen über. Alkalien und Silberoxyd verwandeln sie zunächst in die freien Basen, bei längerer Einwirkung werden die Ammoniakreste successive durch Hydroxylgruppen oder Chinonsauerstoffatome ersetzt. Die entstehenden Chinonkörper sind ebenfalls Farbstoffe, finden aber, wie die Mehrzahl der vorher erwähnten, keine praktische Verwendung. Die Eigenschaften dieser Chinone, wie

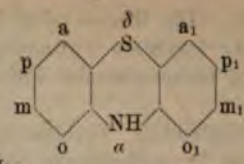


richten sich nach dem chemischen Charakter der Substituenten. Das an ersterer Stelle angeführte, nicht substituirte Oxythiodiphenylimid, ist ein neutraler, weder in Säuren noch in Alkalien löslicher Körper, die an zweiter und dritter Stelle erwähnten Amidosubstitutionsproducte sind ausgesprochene Basen, die Hydroxylverbindung endlich zeigt die Eigenschaften der Phenole.

Die Leukoverbindungen wie



besitzen sämmtlich phenolartigen Charakter, vereinigen sich aber auch mit Säuren zu Salzen, wenn sie gleichzeitig stark basische Gruppen enthalten.



Thiodiphenylamin $NH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>S$. Durch 6—8stündiges Erhitzen von Diphenylamin mit S (Bernthsen Ann. 230, 77); aus Diphenylamin und Chlorschwefel (Holzmann Ber. 21, 2064; Bernthsen Ann. 230), durch Erhitzen von HCl-Diphenylamin mit Natriumbisulfit; aus Diphenylamin und Sb_2S_5 (Bernthsen); beim Erhitzen von o-Amidothiophenol mit Brenzcatechin auf 220—240° (Bernthsen Ber. 19, 3255). Gelbliche glänzende Blätter. Schmp. 180°. Sdp. 371° (290° bei 40 mm.). Sublimirt in Blättchen. Löslich in Aether, leicht in Benzol, wenig in kaltem Alkohol und Ligroïn.

Acetylderivat $C_2H_3O.N<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>S$ (Bernthsen Ann. 230, 95). Dünne glasglänzende Prismen. Schmp. 197—197,5°. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Eisessig.

Benzoylthiodiphenylamin $C_7H_5O.N<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>S$ (Fränkel Ber. 18, 1844). Blättchen. Bräunt sich bei 167°, schmilzt bei 170,5°. Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Thiodiphenylamincarbaminchlorid $COCl.N<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>S$. Aus Thiodiphenylamin und toluolischem Phosgen bei 100° (Fränkel Ber. 18, 1846). Nadeln oder Prismen. Schmp. 167,5°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$.

Thiodiphenylurethan $C_2H_5O.CO.NC_{12}H_8S$. Aus Thiodiphenylamin und Aethylchlorformiat $Cl.CO_2C_2H_5$ in Aether bei 120° (Fränkel Ber. 18, 1845). Seideglänzende Blättchen. Schmp. 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn.

Thiodiphenylcarbaminsäurephenylester $C_6H_5O.CO.NC_{12}H_8S$. Aus Thiodiphenylcarbaminchlorid und Natriumphenylat (Paschkowezky Ber. 24, 2908). Weisse glänzende Nädelchen. Schmp. 164°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, siedendem Alkohol und Aether.

Thiodiphenylharnstoff $NH_2.CO.NC_{12}H_8S$. Aus Thiodiphenylcarbaminchlorid und Ammoniak (Paschkowezky Ber. 24, 2908). Farblose Krystalle. Schmp. 201 bis 202°. Löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aether, leicht in Benzol

Thiotriphenylharnstoff $C_6H_5.NH.CO.NC_{12}H_8S$. Aus Thiodiphenylcarbaminchlorid und Anilin in Xylollösung (P. Ber. 24, 2910). Weisse glänzende Nädelchen. Schmp. 168—169°. Löslich in siedendem Alkohol und Aether, leicht in Benzol und $CHCl_3$.

Thiotetraphenylharnstoff $(C_6H_5)_2N.CO.NC_{12}H_8S$. Aus Thiodiphenylcarbamin[illegible]chlorid und Diphenylamin bei 220—240° (P. Ber. 24, 2913). Farblose sechsseitige Plättchen. Schmp. 165° (sintert bei 163°). Löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol.

Thiotriphenyl-β-naphtylharnstoff $\begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7\end{matrix}>N.CO.NC_{12}H_8S$. Aus Thiodiphen[illegible]carbaminchlorid und Phenyl-β-naphtylamin (P. Ber. 24, 2914). Sandige oder warzige Krystalle. Schmp. 169—170°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und Eisessig.

Thiodiphenyldi-β-naphtylharnstoff $(C_{10}H_7)_2N.CO.NC_{12}H_8S$. Aus Thiodiphen[illegible]harnstoffchlorid und Di-β-naphtylamin bei 260° (P. Ber. 24, 2914). Undeutliche weisse Krystalle. Schmp. 225°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, reichlich in Benzol und Eisessig.

Dithiotetraphenylharnstoff $CO(N.C_{12}H_8S)_2$. Durch 4stündiges Erhitzen von Thiodiphenylcarbaminchlorid mit Thiodiphenylamin in Benzol auf 200° (Fränkel Ber. 18, 1848). Blättchen. Schmp. 223—225°. Sehr wenig löslich in Aether

und siedendem Alkohol, leichter in heissem Benzol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$.

Dithiodiphenylamin $NH<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>S_2$. Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf die Ligroïnlösung von Diphenylamin (Holzmann Ber. 21, 2063). Feine gelbe Nadeln. Schmp. 59—60°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leicht in den erwärmten Flüssigkeiten.

Methylthiodiphenylamin $CH_3N<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>S$. Aus Thiodiphenylamin, Methyljodid und Holzgeist bei 100° (Bernthsen Ann. 230, 88). Lange Prismen. Schmp. 99,3°. Destillirt fast unzersetzt bei 360—365°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in Aether, leicht in Benzol.

Isomere Verbindung $C_{13}H_{11}NS$. Aus Methyldiphenylamin (in Ligroïn) und Chlorschwefel (Holzmann Ber. 21, 2065). Feine hellgelbe Nadeln. Schmp. 78—79°. Löslich in siedendem Alkohol und Benzol.

Methyldiphenylaminsulfon $CH_3N<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>SO_2$. Durch Kochen von Methylthiodiphenylamin (Schmp. 99,3°) mit Permanganatlösung (Bernthsen Ann. 230, 92). Kleine Spiesse. Schmp. 222°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Aethylthiodiphenylamin $C_2H_5N<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>S$. Aus Thiodiphenylamin und Aethyljodid (Bernthsen Ann. 230, 94). Lange dünne Prismen. Schmp. 102°. Löslich in Alkohol.

Nitrodiphenylaminsulfoxyd $NH<^{C_6H_4}_{C_6H_3(NO_2)}>SO$. Aus Thiodiphenylamin und Salpetersäure (Bernthsen, Fränkel Ber. 17, 2858).

Dinitrodiphenylaminsulfoxyd $NH<^{C_6H_3(NO_2)}_{C_6H_3(NO_2)}>SO$. 2 Isomere. Entstehen beim Eintragen von Thiodiphenylamin in kalte Salpetersäure (1,41). Das α-Derivat krystallisirt beim Stehen heraus, die β-Verbindung wird mit Wasser gefällt (Bernthsen Ann. 230, 116).

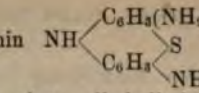
α-(p)-Derivat: Gelbrothe Nädelchen oder kleine Prismen. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Eisessig und siedendem Anilin. Ein Acetylderivat dieser Verbindung $C_2H_3O.N<^{C_6H_3(NO_2)}_{C_6H_3(NO_2)}>S$ entsteht beim Eintragen von Acetylthiodiphenylamin in ein kaltes Gemisch gleicher Theile von Salpetersäure und Eisessig (Bernthsen Ann. 230, 122). Hellgelbe feine Nädelchen.

β-Derivat (Ann. 230, 133). Citronengelbes Pulver. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.

Methyldinitrodiphenylaminsulfoxyd $CH_3N<^{C_6H_3(NO_2)}_{C_6H_3(NO_2)}>SO$. Durch Eintragen von Methylthiodiphenylamin (Schmp. 99,3°) in rauchende Salpetersäure (1,48). Bernthsen Ann. 230, 128). Kleine Nadeln. Unlöslich in verdünnten Alkalien.

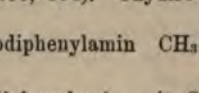
p-Amidothiodiphenylamin $NH<^{C_6H_4}_{C_6H_3(NH_2)}>S$. Aus Nitrodiphenylaminsulfoxyd durch Zinn und Salzsäure (Bernthsen Ann. 230, 101) und durch Erhitzen von p-Amidodiphenylamin mit Schwefel (B. Ann. 230, 106). Atlasglänzende Blättchen. Wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Siedet theilweis unzersetzt.

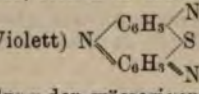
p-Imidothiodiphenylimid $N<^{C_6H_4}_{C_6H_3}>S$. Durch Behandeln der wässerigen Lösung von Amidothiodiphenylamin mit Eisenchlorid (Bernthsen Ann. 230, 103). Rostbraune kleine Nadeln. Etwas löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, weniger in Aether. Die Salze färben Seide violettroth.

Diamidothiodiphenylamin  . 2 Isomere. α-Derivat (Leukothionin).

Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Thionin mit Schwefelammonium (Bernthsen Ann. 230, 113) und von α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd mit Sn und HCl (B. Ann. 230, 123); durch Erhitzen von p-Diamidodiphenylamin mit S (B. Ann. 230, 126). Krystallaggregate. Oxydirt sich sehr leicht zu Thionin. Bildet mit Methyljodid die Verbindung $C_{12}H_6N_2S(CH_3)_2(CH_3J)_2$. Reagirt mit 3 (?) Molecülen Essigsäureanhydrid.

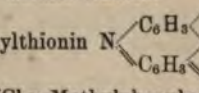
(β)-Derivat. Durch Behandeln von β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd mit Sn und HCl (Bernthsen Ann. 230, 134). Oxydirt sich zu Isothionin.

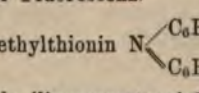
(α)-Methyldiamidothiodiphenylamin  . Durch Behandeln von Methyldinitrothiodiphenylamin mit Sn und HCl (Bernthsen Ann. 230, 130). Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Leicht oxydirbar.

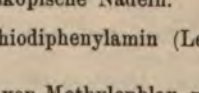
Thionin (Lauthsches Violett)  . Das HCl-Salz entsteht durch successive Behandlung der wässerigen Lösung von HCl-Paraphenylendiamin mit H_2S und $FeCl_3$ (Lauth Ber. 9, 1035); entsteht ferner beim Behandeln von α-Diamidothiodiphenylamin (s. oben) mit $FeCl_3$ und durch Oxydation eines Gemenges von Paraphenylendiaminsulfhydrat und HCl-Anilin mit verdünnter Kaliumbichromatlösung (Bernthsen Ann. 251, 95). Die Base bildet braunschwarze Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Das HCl-Salz bildet cantharidenglänzende Krystalle.

Acetylderivat $C_{12}H_8N_2S.C_2H_3O$ (Koch Ber. 12, 2071). Farblose Krystalle.

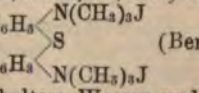
Isothionin (β-Violett) $C_{12}H_9N_3S$. Aus β-Diamidothiodiphenylamin (s. oben) durch $FeCl_3$ (Bernthsen Ann. 230, 135). Graubraunes glitzerndes Pulver. Wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol. Das HCl-Salz bildet kleine dunkle Nadeln.

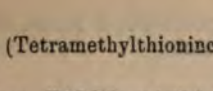
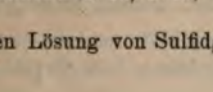
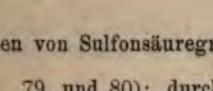
Symmetrisches Dimethylthionin  . Das HCl-Salz bildet sich beim Behandeln von HCl-p-Methylphenylendiamin mit H_2S und $FeCl_3$ (Bernthsen, Goske Ber. 20, 931). Die Base bildet ein krystallinisches, in Alkohol und Aether schwer lösliches Pulver. Das HCl-Salz löst sich in Wasser mit blauer Farbe und brauner Fluorescenz.

Unsymmetrisches Dimethylthionin  . Durch Zusammenoxydiren von Amidodimethylanilinmercaptanzink und salzsaurem Anilin und Kochen des entstehenden grünen Niederschlags mit Wasser und $FeCl_3$ (Bernthsen Ann. 251, 91). Bronceglänzendes blaues Pulver. Violettblauer Farbstoff. Das HJ-Salz bildet mikroskopische Nadeln.

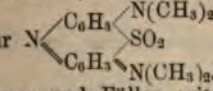
p-Tetramethyldiamidothiodiphenylamin (Leukomethylenblau)  .

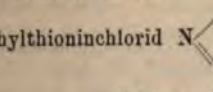
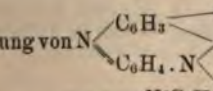
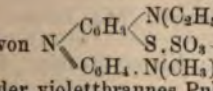
Durch Behandeln von Methylenblau mit einer alkalischen Lösung von $Na_2S_2O_4$ (Bernthsen Ann. 230, 147). Breite glänzende Nadeln. Oxydirt sich leicht zu Methylenblau. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das Chlorzinkdoppelsalz (Ber. 16, 2728; 17, 102) bildet Prismen.

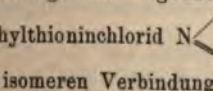
Jodmethylat  (Bernthsen Ann. 230, 114, 151). Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

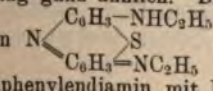
Methylenblau (Tetramethylthioninchlorid)  $+ 3H_2O$. Durch Behandeln von HCl-Dimethylphenylendiamin mit H_2S und $FeCl_3$ (Koch Ber. 12, 593; Bernthsen Ann. 230, 137); durch Behandeln von Tetramethyldiamidodiphenylamin, Dimethylphenylengrün oder der Base $C_{16}H_{19}N_3$ mit H_2S und $FeCl_3$ (Möhlau Ber. 16, 2729, vgl. Nietzki Ber. 17, 224); durch Erwärmen der wässerigen Lösung von Sulfidgrün  oder durch anhaltendes Kochen von Sulfonsäuregrün  mit Wasser (Bernthsen Ann. 251, 79 und 80); durch Zusammenoxydiren von Amidodimethylanilinmercaptan und Dimethylanilin (Bernthsen Ann. 251, 83). Dunkelblaue mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Farbstoff. Die freie Base wird aus dem Chlorid durch Ag_2O erhalten, ist amorph, dunkelblau, sehr unbeständig.

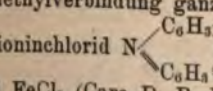
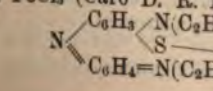
Dichlormethylenblaujodid $C_{16}H_{16}NCl_2S_3J$. Durch Behandeln der salzsauren Lösung von Dimethyldichlor-p-phenylendiamin mit H_2S und $FeCl_3$, dann mit KJ (Möhlau Ber. 19, 2012). Bronceglänzende Nadeln.

Menthylenazur  . Beim Kochen von Methylenblau mit Ag_2O und Wasser und Fällen mit KJ (Bernthsen Ann. 230, 175). Dünne grünglänzende Nadeln. In Wasser mit violetter Farbe löslich. Das Chlorid bildet eine dunkle wasserlösliche Masse. Färbt Wolle und Seide wie Methylenblau. Die freie Base ist farblos.

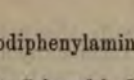
Dimethyldiäthylthioninchlorid  . Durch Erwärmen der wässerigen Lösung von  oder anhaltendes Kochen der wässerigen Lösung von  (Bernthsen Ann. 251, 86). Kupferglänzende Masse oder violettbraunes Pulver. Farbstoff. Durch KJ wird aus der Lösung das HJ-Salz gefällt — grüne Nadeln.

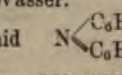
Diäthyldimethylthioninchlorid  . Entsteht in analoger Weise aus den isomeren Verbindungen (Bernthsen Ann. 251, 86). Der vorstehenden Verbindung ganz ähnlich. Die beiden Farbstoffe sind vielleicht identisch.

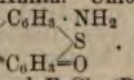
Diäthylthionin  . Durch Behandeln der salzsauren Lösung von p-Aethylphenylendiamin mit H_2S und $FeCl_3$ (Bernthsen, Goske Ber. 20, 933). Der Dimethylverbindung ganz ähnlich.

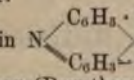
Tetraäthylthioninchlorid  . Aus HCl-Amidodiäthylanilin durch H_2S und $FeCl_3$ (Caro D. R. P. 1886) und aus den Verbindungen  und

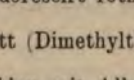
(Bernthsen Ann. 251, 89). Blauer, etwas grünstichiger Farbstoff. Das Chlorzinkdoppelsalz bildet kleine broncegrüne Nadeln.

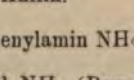
Oxythiodiphenylamin  . Durch Schmelzen von p-Oxydiphenylamin mit Schwefel (Bernthsen Ann. 230, 182). Weisslich-grünes Pulver, das sich an der Luft oxydirt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Alkalien, unlöslich in Wasser.

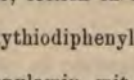
Oxythiodiphenylimid  . Durch Oxydation von Oxythiodiphenylamin (Bernthsen Ann. 230, 182). Braunes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Anilin. Unlöslich in Alkalien.

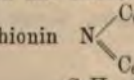
Thionolin  . Durch successives Behandeln von HCl-p-Amidophenol mit H_2S und $FeCl_3$ (Bernthsen Ann. 230, 202); beim Kochen von Thionin mit Wasser (ibid.). Gelbbraune, schmale Blättchen oder flache Nadeln mit grünem Metallglanz. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol mit rother Farbe und braunrother Fluorescenz. Sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether.

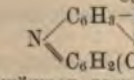
Methylthionolin  . Durch längeres Kochen von Dimethylthionin mit Wasser (Bernthsen, Goske, Ber. 20, 933). Schwärzliches Pulver. Schwer löslich in heissem Wasser oder Alkohol. Die Lösung in Alkohol ist blauviolett, fluorescirt roth.

Methylenviolett (Dimethylthionolin)  . Durch Behandeln von Methylenblau mit Alkalien (Bernthsen Ann. 230, 171) und durch Zusammenoxydiren von Amidodimethylmercaptan und Phenol (B. Ann. 251, 97). Lange Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. In Alkohol mit violetter Farbe und rothbrauner Fluorescenz löslich. Sehr wenig löslich in Aether und Ligroin, leicht in Anilin.

Dioxythiodiphenylamin  . Leukothionol. Aus Thionol durch Zinkstaub und NH_3 (Bernthsen Ann. 230, 192). Kleine Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Thionol (Dioxythiodiphenylimid)  . Durch fünfstündiges Erhitzen von Thiodiphenylamin mit Wasser und Schwefelsäure auf 150—160° (Bernthsen Ann. 230, 188); durch längeres Kochen von Methylenblau mit Kalilauge (B. Ann. 230, 196) und durch Behandeln von Thionin mit Alkalien oder Schwefelsäure (B. Ann. 230, 197). Braunrother Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Anilin. Verbindet sich mit Basen und Säuren.

Dimethyltolnthionin  . Aus den Verbindungen:

 und .

Durch Erwärmen resp. Kochen mit Wasser (Bernthsen Ann. 251, 92). Dunkelbraunes oder metallisch-grünes Krystallpulver. In Wasser mit violettblauer Farbe löslich. Das HJ-Salz bildet kleine dunkelgrüne Nädelchen.

Homomethylenblau $N\begin{cases}C_6H_2(CH_3)\cdot N(CH_3)_2\\ \quad\quad\quad\quad\quad S\\ C_6H_3{=}N(CH_3)_2Cl\end{cases}$. Aus Tetramethylhomoindaminthiosulfonat $N\begin{cases}C_6H_2(CH_3){-}N(CH_3)_2\\ \quad\quad\quad\quad\quad S\,.\,SO_3\\ C_6H_3{=}N(CH_3)_2\end{cases}$ durch Kochen mit Wasser (Bernthsen Ber. 25, 3136). Blauer Farbstoff. Das HJ-Salz krystallisirt mit 1 Mol. (?) Krystallwasser, in kleinen, in Wasser sehr schwer löslichen Nädelchen.

Thiophenyl-(α)-naphtylamin $NH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_6H_4\end{matrix}>S$. Aus Phenyl-$\alpha$-naphtylamin und S (Kym Ber. 23, 2464). Kleine, gelbe Blättchen. Schmp. 137—138°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol.

Thiophenyl-(β)-naphtylamin $NH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_6H_4\end{matrix}>S$. Aus Phenyl-$\beta$-naphtylamin und S (Kym Ber. 23, 2466). Hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmp. 178°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

α-Methylthiophenyl-(β)-naphtylamin $CH_3N<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_6H_4\end{matrix}>S$. Aus Thiophenyl-$\beta$-naphtylamin und CH_3J (Kym Ber. 23, 2466). Grünlich-gelbe, zu Büscheln vereinigte, feine Nadeln. Schmp. 132—133°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Thio-(β)-dinaphtylamin $NH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_{10}H_6\end{matrix}>S$. Durch 10stündiges Erhitzen von β-Dinaphtylamin mit Schwefel bis auf 250° (Ris Ber. 19, 2241) und aus β-Dinaphtylamin und zweifach Chlorschwefel (Kym Ber. 21, 2811). Schwach gelbgrün gefärbte Nadeln. Bräunt sich gegen 232°, schmilzt bei 236°. Löslich in Aether und Eisessig, leicht in kochendem Benzol. In concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

Dithio-(β)-dinaphtylamin $NH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_{10}H_6\end{matrix}>S_2$. Aus β-Dinapthylamin und Chlorschwefel (Kym Ber. 21, 2808). Gelbe Blätter. Schmp. 205°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig; schwer löslich in siedendem Benzol, leichter in CS_2. Geht beim Kochen mit Cymol in Thiodinapthylamin über.

Isomeres Dithio-(β)-dinaphtylamin $C_{20}H_{13}NS_2$. Entsteht neben der vorstehenden Verbindung (ibid.). Rothgelbe Stäbchen. Schmp. 220°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig; schwer in Benzol und CS_2.

Acetylthio-(β)-dinaphtylamin $C_2H_3O\,.\,N<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_{10}H_6\end{matrix}>S$ (Kym Ber. 21, 2810). Büschel feiner Nadeln. Schmp. 211°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Benzoylthio-β-dinaphtylamin $C_7H_5O\,.\,N<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_{10}H_6\end{matrix}>S$ (Kym Ber. 23, 2459). Derbe, zu Bündeln vereinigte Nadeln. Schmp. 196—197°. Löslich in Benzol, wenig in siedendem Alkohol und Aether.

Thio-(β)-dinaphtylcarbaminsäurephenylester $C_6H_5O\,.\,CO\,.\,N<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_{10}H_6\end{matrix}>S$. Durch Erhitzen von Thiodinaphtylharnstoffchlorid mit Natriumphenylatlösung (Paschkowezky Ber. 24, 2916). Kleine weissliche Nadeln. Schmp. 215°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, reichlich in heissem Benzol und Eisessig.

Thio-(β)-dinaphtylharnstoffchlorid $ClCO\,.\,N<\begin{matrix}C_{10}N_6\\ C_{10}H_6\end{matrix}>S$. Durch Erhitzen von Thiodinaphtylamin mit Phosgen in Toluol auf 160—170° (Paschkowezky Ber. 24, 2915). Weisse verfilzte Nädelchen. Schmp. 254—255°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol, leicht in siedendem Xylol.

Thio-(β)-dinaphtylharnstoff $NH_2\,.\,CO\,.\,N<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_{10}H_6\end{matrix}>S$. Aus Thio-$\beta$-dinaphtylharnstoffchlorid und Ammoniak bei 140—145° (Paschkowezky Ber. 24, 2916). Fast farblose Nadeln. Zersetzt sich bei 215°. Schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, etwas leichter in siedendem Benzol, leichter in heissem Xylol.

Thio-(β)-dinaphtyl-phenylharnstoff $C_6H_5NH\,.\,CO\,.\,N<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ C_{10}H_6\end{matrix}>S$. Aus Thiodinaphtylharnstoffchlorid und Anilin in Xylollösung (Paschkowezky Ber. 24, 2917).

Gelbliche harte Krystalle. Schmp. 215—220°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, reichlich in Benzol.

Dithiotetra-(β)-naphtylharnstoff $CO<\begin{matrix}N(C_{10}H_6)_2S\\N(C_{10}H_6)_2S\end{matrix}$. Durch Erhitzen von Thio-β-dinaphtylharnstoffchlorid und Thio-β-dinaphtylamin auf 280° (P. Ber. 24, 2918). Gelblich glänzende Blättchen. Schmilzt oberhalb 350°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

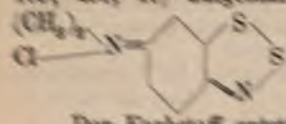
α-Methylthio-β-dinaphtylamin $CH_3N<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>S$. Aus Thio-$\beta$-dinaphtylamin und Methyljodid und aus Methyl-β-dinaphtylamin und Schwefel (Kym Ber. 23, 2459, 2461). Feine gelbe Blättchen oder Nadeln. Schmp. 284—285°. Wenig löslich in siedendem Alkohol, etwas leichter in heissem Benzol, reichlich in siedendem Toluol.

α-Aethylthio-β-dinaphtylamin $C_2H_5N<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>S$. Aus Thiodinaphtylamin und Aethyljodid (Kym Ber. 23, 2462). Zu Büscheln vereinigte hellgelbe Nädelchen. Schmp. 212—213°. Löslich in Benzol und Cumol.

Isomeres Thio-β-dinaphtylamin $C_{20}H_{13}NS$. Entsteht neben der bei 236° schmelzenden Verbindung aus β-Dinaphtylamin und zweifach Chlorschwefel (Kym Ber. 21, 2812). Fast weisse, feine, mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 289° (307° vgl. Ber. 21, 2812). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig löslich in Benzol.

An dieser Stelle möge das in den Mutterlaugen des nach dem Lauth'schen Verfahren hergestellten Methylenblaus aufgefundene „Methylenroth" Erwähnung finden.

Die Verbindung, deren chemische Natur von Bernthsen (Ann. 230, 165; 251, 19) aufgeklärt worden ist, entspricht der Constitutionsformel



$= C_8H_6N_2S_2Cl$.

Der Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Sauerstoff auf äquimoleculare Mengen von p-Amidodimethylanilinmercaptan und Schwefelwasserstoff, in ganz ähnlicher Weise, wie durch Oxydation von p-Amidodimethylanilinmercaptan und Dimethylanilin Methylenblau gebildet wird.

Methylenroth

$$(CH_3)_2N.C_6H_3<\begin{matrix}SH\\NH_2\end{matrix} + H_2S + 3O + HCl = \begin{matrix}Cl\\(CH_3)_2\end{matrix}>N=C_6H_3<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>S + 3H_2O$$

$$(CH_3)_2N.C_6H_3<\begin{matrix}SH\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5N(CH_3)_2 + 3O + HCl$$

$$= \begin{matrix}Cl\\(CH_3)_2\end{matrix}>N=C_6H_3<\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C_6H_3.N(CH_3)_2 + 3H_2O.$$

Methylenblau

p-Amidodimethylanilinmercaptan kann auch direct in Methylenroth übergeführt werden, wenn seine benzolische Lösung mit Schwefel digerirt und das entstandene Supersulfid in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid behandelt wird (Ann. 251, 42).

Die Constitution dieses Supersulfids ist nicht hinreichend aufgeklärt. Die Bruttoformel $C_{12}H_{10}N_4O_3$ lässt sich vielleicht auflösen in $C_6H_{10}N_2S_2 + 3C_6H_{10}N_2S$. Das erstere dieser beiden Glieder könnte dann als Leukomethylenroth $(CH_3)_2N.C_6H_3<\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}>S$ aufgefasst werden. Reduc-

tionsmittel verwandeln Methylenroth indess nicht in diese Verbindung, sondern führen es direct in Amidodimethylanilinmercaptan über.

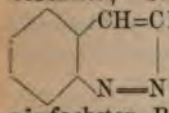
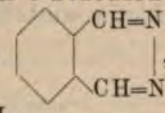
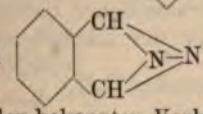
Die in grünen glänzenden Prismen krystallisirende Verbindung löst sich in Wasser und Alkohol mit Purpurfarbe. Aus der Lösung fällt Jodkalium das in Nadeln krystallisirende jodwasserstoffsaure Salz. Methylenroth ist gegen Säuren sehr beständig, wird dagegen schon durch geringe Mengen selbst der schwächsten Alkalien (selbst essigsaures und phosphorsaures Natron wirkt in dieser Weise) unter Entfärbung zerstört. Als Product der Reaction entsteht das Disulfid des mehrfach genannten Mercaptans $\left((CH_3)_2N.C_6H_3<\begin{matrix}S-\\NH_2\end{matrix}\right)_2$. Wird die enstandene farblose Lösung mit einem Oxydationsmittel behandelt, so entsteht ein dem Methylenblau ähnlicher Farbstoff.

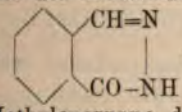
---

c) Verbindungen, deren Condensationsring zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatome enthält.

α) Orthobenzdiazine.

Im Condensationsring der Orthobenzdiazine werden zwei benachbarte Plätze von Stickstoffatomen eingenommen. Die Verbindungen existiren in zwei isomeren Reihen. In der einen ist eins der beiden Stickstoffatome dem Benzolkern benachbart, in der andern sind beide von dem Benzolkern durch Kohlenstoff getrennt.

Die Körper der ersten Reihe werden als Cinnoline bezeichnet; Stammsubstanz derselben ist das (hypothetische?) Cinnolin  ; die der zweiten Gruppe werden neuerdings nach ihrem einfachsten Repräsentanten als Phtalazine bezeichnet; Stammsubstanz ist das hypothetische Phtalazin  , für das übrigens auch die Constitutionsformel  in Frage kommt (Ber. 26, 522 Anm.)

Die meisten der bekannten Verbindungen dieser Gruppe leiten sich von dem Phtalazon  ab, welches durch Eintritt eines Sauerstoffatoms in die Methylengruppe des bisher nicht dargestellten Dihydrophtalazins $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\CH_2-NH\end{matrix}$ entsteht.

Endlich sind noch einige von der ebenfalls nicht bekannten Diketo-

verbindung des Tetrahydrophtalazins $C_6H_4\langle^{CO-NH}_{CO-NH}$ abgeleitete Körper bekannt, deren wichtigster Repräsentant das Phtalylphenylhydrazin $C_6H_4\langle^{CO-NH}_{CO-N.C_6H_5}$ ist.

Von den Verbindungen der Cinnolingruppe sind die Oxycinnolincarbonsäure $C_6H_4\langle^{C(OH)=C.CO_2H}_{N=\!=\!=N}$ und die δ-Methylcinnolincarbonsäure $COOH.C_6H_3\langle^{C(CH_3)=CH}_{N=\!=\!=N}$ synthetisch erhalten werden.

Die erstere entsteht beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Diazochlorids der o-Amidophenylpropiolsäure auf 70° (Richter Ber. 16, 677).

Die Reaction verläuft in folgender Weise:

$$C_6H_4\langle^{C\equiv C.COOH}_{N=NCl} + H_2O = C_6H_4\langle^{C(OH)=C.COOH}_{N=\!=\!=N} + HCl.$$

Zweckmässiger mischt man die entsprechende o-Amidosäure mit dem 10fachen Volumen 12% Salzsäure und lässt zu dem Gemenge eine wässerige Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit hinzufliessen (Ber. 25, 2848).

In ganz ähnlicher Weise wird δ-Methylcinnolincarbonsäure bei der Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure auf o-Amidopropenylbenzoësäure erhalten (Widman Ber. 17, 724).

$$COOH.C_6H_3\langle^{C(CH_3)=CH_2}_{NH_2} + NOOH = COOH.C_6H_3\langle^{C(CH_3)=CH}_{N=\!=\!=N} + 2H_2O.$$

Oxycinnolincarbonsäure spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (260°) Kohlensäure ab und geht in Oxycinnolin $C_6H_4\langle^{C(OH)=CH}_{N=\!=\!=N}$ über. Starke Reductionsmittel verwandeln diese Hydroxylverbindung in ein basisches Oel, das aber weder für sich noch in seinen Salzen in analysenfähigem Zustande erhalten werden konnte. Seiner Entstehungsweise nach könnte dieses Product die Stammsubstanz der Reihe, das Cinnolin, darstellen (Richter).

Beim Eintragen von Oxycinnolin in ein Gemenge von Phosphorpentachlorid mit etwas Phosphoroxychlorid wird die Hydroxylgruppe desselben durch Chlor ersetzt; es entsteht δ-Chlorcinnolin $C_6H_4\langle^{CCl=CH}_{N=\!=\!=N}$; das sehr reactionsfähige Product setzt sich mit aromatischen Basen und mit Natriumalkoholat schon beim gelinden Erwärmen der alkoholischen Lösung um; es entstehen Verbindungen wie δ-Anilidocinnolin $C_6H_4\langle^{C(NHC_6H_5)=CH}_{N=\!=\!=N}$ und δ-Oxycinnolinäthyläther $C_6H_4\langle^{C(OC_2H_5)=CH}_{N=\!=\!=N}$ (Busch, Klett Ber. 25, 2850—52).

Phtalazine sind nicht direct synthetisch erhalten worden; sie entstehen durch weitere Umsetzung aus den Phtalazonen.

Diese Phtalazone erhält man bei der Einwirkung von Hydrazin oder dessen Substitutionsproducten (vorzugsweise Phenylhydrazin) auf Aldehyd- oder Ketonsäuren. Die Reactionen vollziehen sich meist leicht und glatt.

Zur Darstellung der im Condensationsring nicht substituirten

Phtalazone werden die heissen wässerigen Lösungen der betreffenden Säure mit Hydrazinsulfat oder -acetat kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die in kaltem Wasser schwer löslichen Phtalazone scheiden sich beim Erkalten der Lösung in fast quantitativen Ausbeuten ab. So entsteht Phtalazon aus Phtalaldehydsäure, die als Opiazon bezeichnete Dimethoxyverbindung desselben aus Opiansäure, entsprechend den Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\COOH\end{cases} + \begin{matrix}NH_2\\\dot{N}H_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH{=}N\\CO{-}\dot{N}H\end{cases} + 2H_2O.$$

$$(CH_3O)_2 . C_6H_2\begin{cases}CHO\\COOH\end{cases} + N_2H_4 = (CH_3O)_2 . C_6H_2\begin{cases}CH{=}N\\CO{-}\dot{N}H\end{cases} + 2H_2O$$

(Gabriel, Neumann Ber. 26, 524; Liebermann, Bistrzycki Ber. 26, 532, 535).

Die Synthese des Phtalazons vollzieht sich unter Bildung eines Zwischenproductes, welches beim Vermischen der Lösungen der Componenten sich zunächst abscheidet und erst beim weiteren Erwärmen in Phtalazon umgewandelt wird. Es ist das Diphtalaldehydhydrazonsäure $C_6H_4\begin{cases}COOH\ COOH\\CH{=}N{-}N{=}C_6H_4\end{cases}$, welche sich beim Kochen mit Wasser in folgender Weise umsetzt:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\ COOH\\CH{=}N{-}N{=}CH\end{cases}C_6H_4 = C_6H_4\begin{cases}CH{=}N\\CO{=}\dot{N}H\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}CHO\\COOH\end{cases}$$ (Liebermann, Bistrzycki Ber. 26, 535).

Phenylirte Phtalazone, wie $C_6H_4\begin{cases}CH{=}N\\CO{-}\dot{N}C_6H_5\end{cases}$, werden in ganz gleicher Weise aus Aldehyd- oder Ketonsäuren und Phenylhydrazin erhalten. Die Reaction vollzieht sich zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sind die Säuren in Wasser löslich, so kocht man zweckmässig ihre Lösungen mit essigsaurem oder salzsaurem Phenylhydrazin, andernfalls wird die alkoholische Lösung derselben mit freiem oder essigsaurem Phenylhydrazin behandelt. Als Zwischenproducte entstehen wenig beständige Hydrazonsäuren, wie $C_6H_4\begin{cases}CH{=}N . NHC_6H_5\\COOH\end{cases}$, welche theils spontan, theils beim Erwärmen in die Phtalazone übergehen. Die Umsetzung der Phtalaldehydsäure und der Benzoylessig-o-carbonsäure entsprechen z. B. den Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\COOH\end{cases} + NH_2 . NHC_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}CH{=}N\\CO{-}\dot{N} . C_6H_5\end{cases} + 2H_2O.$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO . CH_2 . COOH\\COOH\end{cases} + N_2H_3C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}\begin{matrix}CH_2 . COOH\\C{=}N\end{matrix}\\CO{-}\dot{N} . C_6H_5\end{cases} + 2H_2O.$$

Acetylirte und alkylirte Phtalazone werden aus den (im Condensationsring) nicht substituirten Verbindungen durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder der alkalisch-alkoholischen Lösung mit Alkyljodiden erhalten.

Phosphorchloride wirken auf das Sauerstoffatom der nicht substituirten Phtalazone substituirend. Aus Opiazon ist das entsprechende Dichlordihydroopiazin $(CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}CH{=}N\\CCl_2{-}\dot{N}H\end{cases}$ erhalten worden, welches indess schon beim Schütteln mit Wasser (besser Sodalösung) die Elemente

der Salzsäure verliert und in Monochloropiazin $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH=N\\CCl=\dot{N}\end{matrix}$ übergeht. Phtalazon wird direct in Monochlorphtalazin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\CCl=\dot{N}\end{matrix}$ verwandelt. Das Chloratom desselben ist gegen die Methoxylgruppe ausgetauscht worden (Ber. 26, 524—26; 533—35).

Phtalylphenylhydrazin bildet sich nicht beim Kochen von Phtalsäurelösung mit HCl-Phenylhydrazin (es entsteht die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.NHC_6H_5$); man erhält es bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf stark erhitztes Phtalsäureanhydrid oder Phtalimid (Hötte J. pr. (2) 35, 281; Pellizzari Gazz. chim. 17, 284); ferner entsteht es beim Erhitzen von Anilido- und Dianilidophtalyldiamid $C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH.NHC_6H_5\end{matrix}$ und $C_6H_4(CO.NH.NHC_6H_5)_2$ auf 160—170°. Die Umwandlung des Phtalsäureanhydrids entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + NH_2.NHC_6H_5 = C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\CO-\dot{N}C_6H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Das Wasserstoffatom der freien Imidgruppe ist durch Alkyle und den Benzoylrest substituirt worden.

Die Operationen, welche zur Stammsubstanz der Cinnoline führen sollten, haben, wie schon oben bemerkt, ein hellgelbes, intensiv nitrilartig riechendes Oel ergeben, welches in verdünnter Salzsäure löslich ist und mit Platinchlorid ein flockiges Doppelsalz liefert. Krystallisirte Salze sind nicht erhalten worden.

Die zur Zeit bekannten Derivate des Cinnolins sind sämmtlich feste, gut krystallisirende und, soweit sie nicht Carboxylgruppen enthalten, unzersetzt schmelzende Verbindungen. Chlor- und Oxycinnolin sublimiren ohne Zersetzung.

Die Verbindungen besitzen sämmtlich basischen Charakter, der selbst beim Chlor- und Oxycinnolin und der Methylcinnolincarbonsäure noch stark genug ist, um die Verbindungen selbst in verdünnten Mineralsäuren löslich zu erhalten.

Oxycinnolincarbonsäure löst sich in heissen concentrirten Säuren. Die beiden Carbonsäuren besitzen natürlich auch sauren Charakter, ebenso zeigt aber auch Oxycinnolin die Fähigkeit, in kohlensauren Alkalien sich zu Salzen zu lösen.

Das Chloratom des Chlorcinnolins ist, wie oben bemerkt, sehr reactionsfähig. Es setzt sich schon mit Wasser zu Oxycinnolin, mit aromatischen Basen zu amidirten und mit Alkoholat zu Aethoxycinnolin um.

Die Carbonsäuren spalten beim Schmelzen Kohlensäure ab und gehen in carboxylfreie Derivate des Cinnolins über.

Phtalazin, die Stammsubstanz der isomeren Reihe von Verbindungen ist bisher nicht erhalten worden.

Die wenigen bekannten Derivate desselben, Chlorphtal- und -opiazin und

Methoxyphtalazin sind feste krystallinische, deutlich basische Körper, welche sich in verdünnten Mineralsäuren lösen und mit Goldchlorid, Platinchlorid und ähnlichen Metallverbindungen gut charakterisirte Doppelsalze liefern.

Durch Reductionsmittel werden die Chloride (für Opiazin bisher nicht nachgewiesen) unter Ammoniakabspaltung in fünfgliedrige Ringe verwandelt.

Aus Choropiazon entsteht Dihydroisoindol:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH=N\\CCl=N\end{matrix} + 4H_2 = C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}NH + NH_4Cl.$$

Phtalazon und Opiazon sind fest und krystallinisch, Phtalazon destillirt unzersetzt. Der basische Charakter der Ringe ist durch den Eintritt des Sauerstoffatoms stark herabgemindert. Die Verbindungen lösen sich nur noch in concentrirten Mineralsäuren und werden aus diesen Lösungen durch Wasserzusatz ausgefällt. Dagegen besitzen die Körper gleichzeitig sauren Charakter. Sie lösen sich in starken Alkalien zu Salzen (durch Wasser werden dieselben zersetzt), aus denen durch doppelte Umsetzung krystallirte Silbersalze, z. B.

$$(CH_3O)_2C_6H_2\begin{matrix}CH=N\\CO-NAg\end{matrix} \text{ oder } (CH_3O)_2C_6H_2\begin{matrix}CH=N\\C(OAg)=N\end{matrix}$$

erhalten worden sind.

Die eingetretenen Metallatome können ihrerseits wieder mit Alkyljodiden in Reaction treten. Als Producte erscheinen alkylirte Phtalazone wie $C_6H_4\begin{matrix}CH=N\\CO-NCH_3\end{matrix}$; Essigsäureanhydrid substituirt die Imidgruppe unter Bildung von Acetyl phtalazonen. Die Derivate sind, abgesehen von dem Verlust der sauren Eigenschaften, von den nicht substituirten Phtalazonen wenig verschieden.

Aehnliche Eigenschaften besitzen auch die aus Phenylhydrazin gebildeten Phenylderivate der Phtalazone. Die Verbindungen sind im allgemeinen schwerer löslich als ihre nicht oder durch aliphatische Reste substituirten Homologen. Soweit die Körper keine leicht abspaltbaren Substituenten enthalten, schmelzen sie unzersetzt, Phenylphtalazon $C_6H_4\begin{matrix}CH=N\\CO-NC_6H_5\end{matrix}$ kann in ganz reinem Zustande fast unzersetzt destillirt werden. Die Verbindungen besitzen (abgesehen von dem Einfluss salzbildender Substituenten, wie Phenol- und Carboxylgruppen) keine sauren Eigenschaften, lösen sich dagegen in concentrirten Mineralsäuren. Diese Lösungen scheiden auf Wasserzusatz die freien Verbindungen ab. In den phenylirten Phtalazonen hat das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe bisher nicht durch Chlor ersetzt werden können.

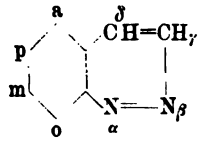
Bei der Einwirkung von starken Reductionsmitteln (Sn und HCl) gehen Phtalazon und Phenylphtalazon (die übrigen zeigen vermuthlich ein analoges Verhalten) ganz entsprechend der Umwandlung des Chlorphtalazins in fünfgliedrige Ringe über.

Phtalazon bildet Phtalimidin $C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}NH$, Phenylphtalazon Phenylphtalimidin $C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}NC_6H_5$.

Durch anhaltendes Kochen wird Phenylphtalazon unter Bildung von Phtalanil $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_6H_5$ zersetzt.

Phtalylphenylhydrazin $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\CO-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$, eine krystallinische, unzersetzt schmelzende Substanz, besitzt nur noch saure Eigenschaften, ist in Alkalien unter Salzbildung löslich und giebt ein schwer lösliches Silbersalz; aus seiner Salzlösung wird es durch Säuren ausgefällt. Die Salze wie $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NK\\CO-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$ reagiren mit Alkyljodiden unter Bildung von Alkylderivaten, wie $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.CH_3\\CO-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$; Benzoylchlorid bildet die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.C_7H_5O\\CO-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$.

Cinnoline.



δ-Chlorchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CCl=CH\\N=N\end{matrix}$. Durch Einwirkung von PCl_5 oder $POCl_3$ auf δ-Oxycinnolin (Busch, Klett Ber. 25, 2849). Lange weisse Nadeln (aus Ligroïn). Schmp. 79°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroïn und Wasser.

δ-Anilidocinnolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(NHC_6H_5)=CH\\N\quad\quad\dot{N}\end{matrix}$. Durch gelindes Erwärmen von δ-Chlorcinnolin mit Anilin (Busch, Klett Ber. 25, 2851). Bräunlich glänzende Nadeln. Schmp. 232°. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

δ-(p)-Toluidocinnolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(NH.C_7H_7)=CH\\N\quad\quad\dot{N}\end{matrix}$. Durch gelindes Erwärmen von Chlorcinnolin mit p-Toluidin (Busch, Klett Ber. 25, 2852). Gelbe feine Nadeln. Schmp. 215°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

δ-Oxycinnolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=CH\\N\quad\quad\dot{N}\end{matrix}$. Durch Erhitzen von δ-Oxycinnolin-γ-carbonsäure über den Schmelzpunkt (Richter Ber. 16, 681) und durch Kochen von δ-Chlorcinnolin mit Wasser (Busch, Klett Ber. 25, 2850). Kleine Prismen. Schmp. 225°. Sublimirt in krystallinischen Flocken. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, verdünnten Säuren und Alkalien.

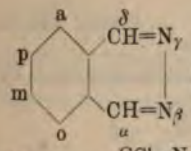
δ-Aethoxycinnolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(OC_2H_5)=CH\\N\quad\quad\dot{N}\end{matrix}$. Durch Erwärmen von δ-Chlorcinnolin mit Natriumalkoholat und Alkohol (Busch, Klett Ber. 25, 2852). Farblose verfilzte Nadeln. Schmp. 106°. Leicht löslich in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

δ-Oxycinnolin-γ-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=C.CO_2H\\N\quad\quad\dot{N}\end{matrix}$. Aus der o-Amidophen-

propiolsäure durch salpetrige Säure (Richter Ber. 16, 680). Kleine Prismen oder Nadeln. Schmilzt bei 260—265° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in kochendem Eisessig und kochender concentrirter HCl.

δ-Methylcinnolin-m-carbonsäure $COOH.C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\N=\dot{N}\end{matrix}$. Aus o-Amidopropenylbenzoësäure durch salpetrige Säure (Widmann Ber. 17, 722). Gelbe Tafeln oder dicke Rhomboëder. Schmilzt bei 230° unter theilweiser Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig, in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren.

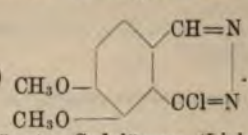
Phtalazine.



(bei nicht substituirtem Benzolkern ist $\alpha=\delta$; $\beta=\gamma$; o = a; m = p).

δ-Chlorphtalazin $C_6H_4<\begin{matrix}CCl=N\\CH=\dot{N}\end{matrix}$. Durch Erwärmen von Phtalazon mit $POCl_3$ (Gabriel, Neumann Ber. 26, 525). Gelbliche Nadeln (aus Aether). Schmp. 113°. Leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, schwerer in Aether und Ligroïn.

δ-Methoxyphtalazin $C_6H_4<\begin{matrix}C(OCH_3)=N\\CH=\dot{N}\end{matrix}$. Beim Kochen der methylalkoholischen Lösung von δ-Chlorphtalazin mit Natriummethylat (Gabriel, Neumann Ber. 26, 525). Gelbliche, zu Gruppen vereinigte Nädelchen (aus Ligroïn). Schmp. 60 bis 61°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Riecht fruchtartig.



δ-Chlor-o-m-dimethoxyphtalazin (Monochloropiazin) . Beim Schütteln von Dichlordihydroopiazin mit verdünnter Sodalösung (Liebermann, Bistrzycki Ber. 26, 534). Schwach gelbliche, leicht verharzende Verbindung. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, wird durch Ligroïn gefällt.

δ-Dichlor-o-m-dimethoxyphtalazin (Dichlordihydroopiazin) $(CH_3O)_2.C_6H_2<\begin{matrix}CH=N\\CCl_2-\dot{N}H\end{matrix}$. Durch Erwärmen von Opiazon mit PCl_5 auf 125° (Liebermann, Bistrzycki Ber. 26, 533). Gelbe Krystallwarzen. Schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Löslich in siedendem Eisessig.

Phtalazon $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\CO-\dot{N}H\end{matrix}$. Beim Mischen heisser wässeriger Lösungen von Phtalaldehydsäure und Hydrazinsalz (Liebermann, Bistrzycki Ber. 26, 535; Gabriel, Neumann Ber. 26, 523). Lange glänzende Nadeln. Schmp. 183 bis 184° (L., B.); 182° (G., N.). Sublimirt in kleinen Prismen. Siedet bei 337° (bei 755 mm). Leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol und Benzol.

Acetylphtalazon $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\CO-\dot{N}.COCH_3\end{matrix}$ (Liebermann, Bistryzcki Ber 26, 535). Kleine Prismen (aus Benzol). Schmp. 132—133°. In siedendem Wasser löslich.

Methylphtalazon $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\CO-\dot{N}.CH_3\end{matrix}$. Durch Erwärmen von Phtalazon mit Methyljodid, Holzgeist und NaOH (Gabriel, Neumann Ber. 26, 524). Krystalle. Schmp. 102—103°. Destillirt bei 301° (755 mm). Löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Holzgeist, schwer in Ligroïn.

Phenylphtalazon $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\CO-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Behandeln der wässerigen Lösung von Phtalaldehydsäure mit essigsaurem Phenylhydrazin (Racine Ann. 239, 86); beim Erhitzen von Phenylphtalazon-δ-carbonsäure auf 250° (Henriques Ber. 21, 1611). Nadeln. Schmp. 106—107° (H.). Destillirt fast unzersetzt. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Diphenylphtalazon $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)=N\\CO\text{———}\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Durch Kochen von o-Benzoylbenzoësäure mit Phenylhydrazin und Alkohol (Roser Ber. 18, 805). Kleine Nadeln. Schmp. 180—182°. Unlöslich in Wasser und NaOH, schwerer löslich in Alkohol.

Phenyl-diphenylphtalazon $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_{12}H_9)=N\\CO\text{———}\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Durch Erhitzen von Diphenylphtaloylsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C_{12}H_9\\COOH\end{matrix}$ mit alkoholischem Phenylhydrazin (Kaiser Ann. 259, 98). Nadeln. Schmp. 192—194°.

Aethylen-di-phenylphtalazon $C_6H_4<\begin{matrix}C\text{—}CH_2\text{——}CH_2\text{—}C\\N\qquad\qquad N\\CO-\dot{N}.C_6H_5\quad C_6H_5.\dot{N}-CO\end{matrix}>C_6H_4$. Aus Aethylendibenzoylcarbonsäure und alkoholischem Phenylhydrazin (Roser Ber. 18, 804). Kurze Prismen. Schmp. 236—237°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

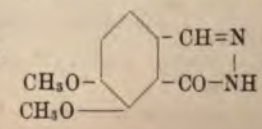
Phenyl-phtalazon-δ-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H)=N\\CO\text{———}\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erwärmen von wässeriger salzsaurer Phenylglyoxylcarbonsäure mit HCl-Phenylhydrazin (Henriques Ber. 21, 1610). Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmp. 214—215°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leichter in heissem Eisessig, leicht in Alkalien.

Methyläther $C_{15}H_9N_2O_3.CH_3$ (Henriques). Kleine Nadeln. Schmp. 114°. Löslich in Alkohol.

Phenylphtalazon-δ-essigsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C\text{—}CH_2CO_2H\\N\\CO-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Durch Erwärmen von Benzoylessig-o-carbonsäure mit essigsaurem Phenylhydrazin und Alkohol (Roser Ber. 18, 803). Glänzende Blättchen. Schmilzt gegen 160° unter Abspaltung von CO_2. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Phenylphtalazon-δ-propionsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C\text{—}CH_2.CH_2.CO_2H\\N\\CO-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von β-Benzoylpropioncarbonsaurem Natron mit essigsaurem Phenylhydrazin (Roser Ber. 18, 804). Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 210°. Wenig löslich in Wasser.

Phenylphtalazon-δ-benzoësäure $C_6H_4<\begin{matrix}C\text{—}C_6H_4.COOH\\N\\CO-\dot{N}C_6H_5\end{matrix}$ = $C_{21}H_{14}N_2O_3$. Durch Erhitzen des Phenylhydrazids der Benzophenondicarbonsäure auf 150° (Graebe, Juillard Ann. 242, 252) oder aus dem Dilacton durch Phenylhydrazin. Gelbliche Krystalle. Schmp. 230°. Reichlich löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Alkalien.

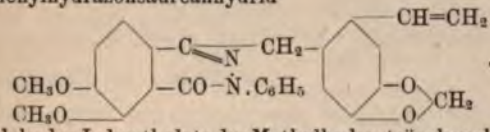
o-m-Dimethoxyphtalazon  $+H_2O$ (Opiazon). Durch Ver-

mischen heisser wässeriger Lösungen von Opiansäure und Hydrazinacetat (Liebermann, Bistrczycki Ber. 26, 532). Lange Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 162°, wasserfrei bei 166°. Unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

β-Acetylopiazon $(CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{CH=N}_{CO-\dot{N}.COCH_3}$ (Liebermann, Bistrzycki Ber. 26, 533). Nadeln (aus Benzol). Schmp. 158—159°.

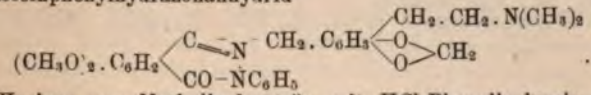
β-Phenylopiazon $(CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{CH=N}_{CO-\dot{N}.C_6H_5}$. Durch Vermischen heisser wässeriger Lösungen von Opiansäure und essigsaurem Phenylhydrazin (Liebermann Ber. 19, 764). Nadeln. Schmp. 175°. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Hydrastonsäurephenylhydrazonsäureanhydrid



Durch Behandeln des Jodmethylats des Methylhydrasteïnphenylhydrazonanhydrids mit Kali (Freund Ann. 271, 397).

Methylhydrasteïnphenylhydrazonanhydrid



Durch Kochen von Methylhydrasteïn mit HCl-Phenylhydrazin und Wasser (Freund Ann. 271, 395). Gelbliche schiefe, vierseitige Prismen. Schmp. 175 bis 176°. Unlöslich in Alkalien.

Jodmethylat $C_{28}H_{29}N_3O_5.CH_3J$. Wasserhelle, lichtbrechende Krystalle. (Freund). Löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

β-Phenylbromopiazon $(CH_3O)_2C_6HBr\langle{}^{CH=N}_{CO-\dot{N}.C_6H_5}$. Durch Kochen von Bromopiansäurelösung mit Phenylhydrazin (Tust Ber. 25, 1999). Feine weisse Nadeln oder derbe Krystalle. Schmp. 160°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, etwas löslich in Aether, unlöslich in Soda.

β-Phenyl-nitro-noropiazon $\begin{matrix}CH_3O\\OH\end{matrix}\rangle C_6H(NO_2)\langle{}^{CH=N}_{CO-\dot{N}.C_6H_5}$. Durch Kochen von β-Phenylnitroopiazon mit alkoholischem Kali (Liebermann Ber. 19, 2277), durch Kochen von Normethylnitroopiansäurephenylhydrazin mit Eisessig (Elbel Ber. 19, 2309). Gelbe glänzende Blättchen. Schmp. 191°. Löslich in verdünnter KHO.

β-Phenylnitroopiazon $(CH_3O)_2.C_6H(NO_2)\langle{}^{CH=N}_{CO-\dot{N}.C_6H_5}$. Durch Kochen von Nitroopiansäurephenylhydrazid mit Eisessig (Liebermann Ber. 19, 765). Gelbe seideglänzende Nadeln. Schmp. 173°. Unlöslich in Alkalien, löslich in heisser rauchender Salzsäure.

β-Phenyl-amido-noropiazon $\begin{matrix}CH_3O\\OH\end{matrix}\rangle C_6H(NH_2)\langle{}^{CH=N}_{CO-\dot{N}.C_6H_5}$. Aus der Nitroverbindung durch NH_3 und Eisenvitriol (Elbel Ber. 19, 2310). Prismen.

β-Phenyl-amidoopiazon $(CH_3O)_2C_6H(NH_2)\langle{}^{CH=N}_{CO-\dot{N}.C_6H_5}$. Aus der Nitroverbindung durch Sn und rauchende HCl (Liebermann Ber. 19, 2276). Feine Nädelchen Schmp. 137—143°. Leicht löslich in Alkohol. Oxydirt sich an der Luft.

Amidohemipinphenylhydrazid $(CH_3O)_2C_6H\langle{}^{CO-N.C_6H_5}_{C=\dot{N}}{}_{NH}$. Durch Kochen von Azoopiansäure mit essigsaurem Phenylhydrazin und Wasser (Liebermann Ber. 19, 2275). Gelbe, glänzende, tetragonale Pyramiden. Schmp. 222°. Schwer löslich in Alkohol.

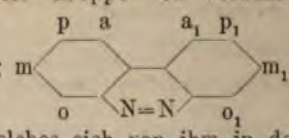
Phtalylphenylhydrazin $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\CO-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Durch Erhitzen von Anilidophtalyldiamid $NH_2.CO.C_6H_4.CO.NH.NHC_6H_5$ (Hötte J. pr. (2) 35, 281) oder von Dianilidophtalyldiamid $C_6H_4(CO.NH.NH.C_6H_5)_2$ auf 160—170° (Hötte; Pellizzari Gazz. chim. 16, 204); durch Erhitzen von Phtalimid mit Phenylhydrazin auf 120° oder von Benzoylphenylhydrazin mit Phtalsäureanhydrid im Rohr auf 200° (Hötte); durch Eintragen von Phenylhydrazin in auf 170° erhitztes Phtalsäureanhydrid (Pellizzari, Gazz. chim. 17, 284). Monocline Tafeln (aus Benzol) oder Prismen (aus Alkohol). Schmp. 210°. Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Benzol, leichter in Aether. Leicht löslich in heissem Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig.

Methylderivat $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.CH_3\\CO-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus Phtalylphenylhydrazin mit Methyljodid, Holzgeist und Natrium bei 100° (Pellizzari Gazz. chim. 17, 279). Flache, seideglänzende Nadeln. Schmp. 125°. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol.

Aethylderivat $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.C_2H_5\\CO-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Durch Kochen von Phtalylphenylhydrazin mit alkoholischem Kali und C_2H_5J (Hötte J. pr. (2) 35, 286). Nadeln. Schmp. 105 bis 106°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylderivat $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.C_7H_5O\\CO-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus β-Phtalylhydrazin und Benzoylchlorid im Rohr bei 200° (Hötte J. pr. (2) 35, 288). Krystalle. Schmp. 122°.

β) Phenazone.

Die Stammsubstanz dieser Gruppe von Verbindungen, das Phenazon, besitzt die Zusammensetzung  . Sie steht in nächster Beziehung zum Cinnolin, welches sich von ihm in derselben Weise unterscheidet, wie das Indol vom Carbazol oder das Chinolin vom Acridin. — Die Gruppe N=N des Condensationsrings vermag ein und zwei Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatome zu fixiren. Die Constitution der hierbei entstehenden Verbindungen entspricht den Formeln:

$C_6H_4\overline{\underset{O}{N}-N}C_6H_4$ Phenazonmonoxyd, $C_6H_4\overline{\underset{\dot{O}}{N}-\underset{\dot{O}}{N}}C_6H_4$ Phenazondioxyd und $C_6H_4\overline{NH-NH}C_6H_4$ Dihydrophenazon. Von Derivaten der Stammform ist m-m-Diamidophenazon erhalten worden, Oxyde dieser Verbindung sind nicht bekannt.

Phenazon und Diamidophenazon entstehen bei der Reduction von o-Dinitrodiphenyl bezw. m-Dinitrobenzidin mit Natriumamalgam und Methylalkohol entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\overline{NO_2\ NO_2}C_6H_4 + 4H_2 = C_6H_4\overline{N=N}C_6H_4 + 4H_2O.$$

Zur Ausführung der Operation wird 3 %iges Natriumamalgam in die abgekühlte methylalkoholische Lösung der Nitrokörper eingetragen. Die eingedämpfte Flüssigkeit scheidet das Reactionsproduct auf Wasserzusatz ab.

Phenazonmonoxyd und -dioxyd entstehen neben einander, wenn

die siedende alkoholisch-alkalische Lösung von o-Dinitrodiphenyl allmählich mit Zinkstaub versetzt wird. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich das Dioxyd freiwillig aus, das Monoxyd wird aus der eingedampften Flüssigkeit durch Wasser gefällt. Phenazonmonoxyd kann auch aus o-Dinitrodiphenyl erhalten werden, wenn die abgekühlte methylalkoholische Lösung desselben mit der berechneten Menge Natriumamalgam versetzt wird.

Dihydrophenazon bildet sich beim Eintragen von Zinn in die siedende salzsaure Lösung der normalen Verbindung.

Phenazon bildet grünlich-gelbe Krystalle, welche unzersetzt sublimirt und destillirt werden können. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Seine mit starken Mineralsäuren gebildeten Salze sind meist nur an trockener Luft, bei normalem Druck und gewöhnlicher Temperatur beständig. Das HCl-Salz z. B. zersetzt sich bereits im Vacuum, beim Erwärmen und bei der Einwirkung von Wasser. Dagegen ist ein beständiges, schwer lösliches Chromat und Pikrat und beständige Gold- und Platinchloriddoppelsalze erhalten worden. — Die Base ist Oxydationsmitteln gegenüber ausserordentlich beständig und wird weder durch CrO_3 noch durch MnO_4K oder HNO_3 verändert. — Von reducirenden Agentien wirken salzsaures Zinnchlorür und Schwefelammonium nicht ein, Zinn und Salzsäure verwandelt die Verbindung in Dihydrophenazon, dessen mit einem Molecül der Säure gebildetes salzsaures Salz nur an trockener Luft leidlich beständig ist, durch Wasser, beim Erwärmen und selbst durch intensivere Beleuchtung aber zu Phenazon oxydirt wird. Die freie Hydrobase ist noch unbeständiger und oxydirt sich sehr rasch spontan zur normalen Verbindung.

Phenazon ist ein Chromogen. Seine Diamidoverbindung (rothe, unter Zersetzung schmelzende Prismen) bildet mit 2 und 3 Molecülen der Mineralsäuren Salze, von denen die letzteren mit rothvioletter, die ersteren mit grünlich-grauer Farbe löslich sind. Die Lösungen der zweisäuerigen Salze färben tannirte Baumwolle.

Phenazonmonoxyd bildet feine gelbe Nadeln. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich in concentrirten Mineralsäuren mit gelber Farbe und wird aus den Lösungen durch Wasser gefällt.

Das Dioxyd ist noch schwächer basisch. Beide Körper werden durch Natriumamalgam und Alkohol in Phenazon verwandelt (Täuber Ber. 24, 3081, 3883).

Phenazon $C_6H_4\langle{}_{N=N}\rangle C_6H_4$. Aus o-Dinitrodiphenyl, Phenazonmonoxyd und -dioxyd (Täuber Ber. 24, 3083 ff.). Grünlich-gelbe Prismen oder feine Nadeln. Schmp. 156°. Siedet fast unzersetzt oberhalb 360°. Sublimirt in flachen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leichter in Aether, leicht in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$.

Dihydrophenazon $C_6H_4\langle{}_{NH-NH}\rangle C_6H_4$. Aus Phenazon durch Sn und HCl (T. Ber. 24, 3086). Das HCl-Salz bildet feine weisse Nädelchen.

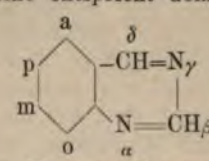
Phenazonmonoxyd $C_{12}H_8N_2O$. Aus o-Dinitrodiphenyl mit Zinkstaub und KHO oder mit Natriumamalgam (T.-Ber. 24, 3084). Gelbliche feine Nadeln. Schmp. 152°. Unlöslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$.

Phenazondioxyd $C_{12}H_8N_2O_2$. Aus o-Dinitrodiphenyl durch Zinkstaub und KHO (T. Ber. 24, 3083). Glänzende Rlättchen (aus Alkohol). Schmp. 240°. Verpufft bei höherem Erhitzen. Schwer löslich in Ligroïn. Aether und kaltem Alkohol, leichter in Benzol und heissem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und heissem Eisessig.

m-m-Diamidophenazon $NH_2 . C_6H_3 \underset{N=N}{\diagdown\!\!\!\!\diagup} C_6H_3 . NH_2 + 2H_2O$. Aus m-Diamidobenzidin durch Natriumamalgam und Methylalkohol (T. Ber. 24, 3087). Kleine, dunkelrothe Prismen. Beginnt bei 260° sich zu zersetzen, schmilzt bei 267°. Unlöslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Aether und Benzol, leicht in Alkohol.

γ) Chinazoline.

Die Chinazoline sind den Orthobenzdiazinen isomer. Sie enthalten, wie diese 2 Stickstoffatome im Condensationskern. Diese Stickstoffatome sind durch eine Kohlenstoffgruppe von einander getrennt. Das eine von ihnen befindet sich in α-, das andere in γ-Stellung des Stickstoffrings. Die Stammsubstanz der Reihe entspricht demnach der Constitutionsformel



$$\left(\text{oder } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH-N\\ \dot{N}-\ddot{C}H\end{matrix}\right.\right).$$

Additionelle Wasserstoffatome bewirken die Entstehung von Di- und Tetrahydrochinazolinen, von denen die ersteren sich von den Formen $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-NH\\ N=\dot{C}H\end{matrix}\right.$ oder $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=N\\ NH-\dot{C}H_2\end{matrix}\right.$, die letzteren von der Verbindung $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-NH\\ NH-\dot{C}H_2\end{matrix}\right.$ ableiten.

Wenn in den CH_2-Gruppen der hydrirten Chinazoline die Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt werden, so resultiren Mono- und Diketoderivate wie $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-NH\\ N=\dot{C}H\end{matrix}\right.$, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-NH\\ NH-\dot{C}H_2\end{matrix}\right.$ und $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-NH\\ NH-\dot{C}O\end{matrix}\right.$. Die Ketoverbindungen der ersten Form vermögen auch im Sinne der tautomeren Formeln $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)=N\\ N=\dot{C}H\end{matrix}\right.$ zu reagiren; für die von den Tetrahydrochinazolinen abgeleiteten Körper ist ein gleiches Verhalten bisher nicht nachgewiesen worden.

Den Ketoverbindungen entsprechen analog constituirte Thioderivate wie $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-NH\\ NH-\dot{C}S\end{matrix}\right.$.

Die Wasserstoffatome der direct substituirbaren Gruppen können durch einwerthige Atome und Gruppen, die Sauerstoffatome der Ketoderivate durch zweiwerthige Reste ersetzt werden.

Die bisher bekannt gewordenen Darstellungsweisen der Chinazoline beruhen fast ausschliesslich auf der Umwandlung von o-Amidobenzaldehyd, o-Amidobenzoketonen, o-Amidobenzoësäure, o-Amidobenzamid, o-Amidobenzylamin und von o-Amidobenzylalkohol und der Homologen oder Substitutionsproducte derselben. Man erhält die Verbindungen in folgender Weise:

1. Die Säurederivate des o-Amidobenzaldehyds und o-Amidobenzophenons spalten bei der Digestion mit alkoholischem Ammoniak zwei Molecüle Wasser ab und gehen in β-, bezw. β-δ-substituirte Chinazoline über. Die Reaction entspricht der allgemeinen Gleichung (Bischler Ber. 24, 507; Bischler, Barad Ber. 25, 3080):

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,R\\NH\,.\,COR\end{cases} + NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CR{=}NH\\NH{=}\dot{C}R\end{cases} + 2H_2O.$$

Die Acidylverbindungen der o-Amidoaldehyde und -ketone entstehen beim mässigen Erwärmen der letzteren mit den Anhydriden organischer Säuren. Die Umsetzung mit NH_3 wird in geschlossenen Gefässen ausgeführt, sie vollzieht sich beim Acetyl-o-amidobenzaldehyd bei 100°, die Säurederivate des o-Amidobenzophenons condensiren erst bei 170°.

Aus Acetyl-o-amidobenzaldehyd entsteht so β-Methylchinazolin:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH\,.\,CO\,.\,CH_3\end{cases} + NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CH{=}N\\N{=}\dot{C}\,.\,CH_3\end{cases} + 2H_2O;$$

aus den Derivaten des o-Amidobenzophenons sind β-Methyl-, β-Aethyl-, zwei isomere Propyl-δ-phenylchinazoline und β-δ-Diphenylchinazolin erhalten werden, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,CO\,.\,C_2H_5\end{cases} + NH_3 = C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5){=}N\\N{=}\dot{C}\,.\,C_2H_5\end{cases} + 2H_2O.$$

In gleicher Weise sollen auch o-Amidoacetophenon und Isatinsäure, vermuthlich also allgemein die Verbindungen der Form $C_6H_4\begin{cases}COX\\NH_2\end{cases}$ reagiren.

2. Die Säurederivate des o-Amidobenzylamins $C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,NH_2\\NH_2\end{cases}$ und seiner durch Eintritt von Alkyl- oder Phenylresten in den mit der Methylengruppe direct verbundenen Ammoniakrest entstehenden Derivate wie $C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,NHC_2H_5\\NH_2\end{cases}$, $C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,NHC_6H_5\\NH_2\end{cases}$ etc. gehen theils bereits im Entstehen, theils bei der Destillation in Chinazoline über; nur wenige von ihnen konnten bisher nicht zur Condensation gebracht werden.

Die den erwähnten Amidoverbindungen entsprechenden Nitrokörper entstehen aus dem o-Nitrobenzylamin und den in der Amidgruppe alkylirten Homologen desselben beim Kochen mit einem Gemenge der wasserfreien aliphatischen Säuren mit ihren ebenfalls entwässerten Natriumsalzen oder beim Behandeln ihrer alkalisch-wässerigen Lösungen mit den Chloriden der aromatischen Säuren. Die Acidylverbindungen des durch aromatische Reste substituirten o-Nitrobenzylamins bilden sich bereits beim Kochen desselben mit den Anhydriden der Säuren, die Formylverbindungen können auch durch directes Erhitzen von o-Nitrobenzylchlorid mit den Natriumverbindungen der formylirten aromatischen Basen, wie $C_6H_5N(Na)\,.\,CHO$ erhalten werden.

Die Umsetzungen entsprechen den Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,NHR\\NO_2\end{cases} + R\,.\,COOH = C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,NR\,.\,COR\\NO_2\end{cases} + H_2O.$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,Cl\\NO_2\end{cases} + RN(Na)\,.\,CHO = C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,NR\,.\,CHO\\NO_2\end{cases} + NaCl.$$

Zur Reduction werden diese Verbindungen in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Zinn oder Zink und Salzsäure oder in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub behandelt. Alkalische Reductionsmittel sind nicht mit Erfolg angewendet worden.

Als Reductionsproducte entstehen, wie schon oben erwähnt, theils direct Dihydrochinazoline, theils die entsprechenden Amidoderivate. Bei den bisher studirten Reactionen bildeten direct Condensationsproducte die Verbindungen:

o-Nitrobenzylformamid $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.CHO$, o-Nitrobenzylformäthylamid $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_5).CHO$, o-Nitrobenzylformanilid $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(C_6H_5).CHO$, o-Nitrobenzylform-o- und p-toluid, o-Nitrobenzylacetanilid[1]) und o-Nitrobenzylacettoluid $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(C_7H_7).CO.CH_3$, welche in Dihydrochinazolin, γ-Aethyldihydrochinazolin, γ-Phenyl-, γ- (o- bezw. p-) Tolyldihydrochinazolin und in β-Methyl-γ-phenyl(tolyl)dihydrochinazolin übergehen. Die übrigen untersuchten Verbindungen

$$NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.COCH_3,$$

$NO_2.C_6H_4.CH_2.N(CH_3).COCH_3$, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.COC_2H_5$, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.COC_6H_5$, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(C_6H_5).COC_6H_5$ und $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(C_7H_7).COCH_3(p)$ verwandeln sich in beständige Amidoverbindungen, von denen o-Amidobenzylacetamid, o-Amidobenzylacetmethylamid und o-Amidobenzylpropionamid durch Destillation unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Dihydrochinazoline $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.CH_3\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$ und $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\ N=\dot{C}.C_2H_5\end{matrix}$ übergehen.

o-Amidobenzylbenzoylamid bildet beim Erwärmen auf 250° das entsprechende Dihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\ N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$, bei der Destillation entsteht dagegen in complicirterer Reaction das um zwei Wasserstoffatome ärmere β-Phenylchinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\ N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$ (als Nebenproducte erhält man o-Toluidin und Benzonitril). —

Aus o-Nitrobenzylbenzoylanilin und o-Nitrobenzylacet-p-toluidin sind bisher keine Chinazoline gewonnen worden.

Die Reduction der Nitroverbindungen entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N(R).COR\\ NO_2\end{matrix} + 3H_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N(R).COR\\ NH_2\end{matrix} + 3H_2O,$$

Die Condensation der Amidokörper dem Schema:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N(R).COR\\ NH_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NR\\ N=\dot{C}R\end{matrix} + H_2O$$

(Paal, Busch Ber. 22, 2683; Paal, Krecke Ber. 23, 2634; 24, 3049; Söderbaum, Widman Ber. 23, 2187; Gabriel, Jansen Ber. 23, 2807; 24, 3091; Wolff Ber. 25, 3030).

3. Die Säurederivate des o-Amidobenzamids condensiren sich ziemlich leicht zu Chinazolinderivaten. Die Ringbildung vollzieht sich

[1]) bildet zugleich in geringer Menge die entsprechende Amidoverbindung.

unter Wasseraustritt meist schon beim Erhitzen der Verbindungen. Die Chinazoline entstehen daher zuweilen direct, wenn die Componenten des o-Amidobenzamidderivates sich nur bei höherer Temperatur mit einander vereinigen. Als Reactionsproducte entstehen Ketoderivate von Di- und Tetrahydrochinazolinen.

Man erhält die Acidylverbindungen des o-Amidobenzamids bei der Behandlung der Base mit den Chloriden oder Anhydriden organischer Säuren, z. B.:

$$NH_2.C_6H_4.CO.NH_2 + (CH_3CO)_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH.COCH_3 + CH_3CO_2H.$$

Die Condensation dieser Verbindungen wird durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, längeres Kochen mit Wasser oder Auflösen in Natronlauge herbeigeführt. Aus der angeführten Acetylverbindung erhält man so β-Methyl-δ-ketodihydrochinazolin (das auch in der tautomeren Form des β-Methyl-δ-oxychinazolins reagiren kann):

$$C_6H_4\begin{cases}CO.NH.COCH_3\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO{-}NH\\N{=}\dot{C}.CH_3\end{cases}\left(C_6H_4\begin{cases}C(OH){=}N\\N{=}\dot{C}.CH_3\end{cases}\right) + H_2O.$$

In gleicher Weise gelangt man von Acidylverbindungen des o-Amidobenzamids, deren Amidogruppen durch Kohlenwasserstoffreste substituirt sind, zu α-β- oder β-γ-substituirten Chinazolinen, z. B.

$$C_6H_4\begin{cases}CO.NH.CO.CH_3\\NHCH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO{-\!\!-}N\\N(CH_3){-}\ddot{C}.CH_3\end{cases} + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO.N(C_6H_5).CO.CH_3\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO{-}NC_6H_5\\N{=}\dot{C}.CH_3\end{cases} + H_2O.$$

Gleichzeitige Bildung der Acidylverbindungen und Condensation derselben ist beobachtet worden beim Erhitzen von Acetyl-o-amidobenzoësäureester mit wässerigem Ammoniak auf 150—160° und beim anhaltenden Kochen von o-Amido-p-tolylamid $CH_3.C_6H_3\begin{cases}CO.NH_2\\NH_2\end{cases}$ mit aliphatischen Säuren.

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OC_2H_5\\NH.CO.CH_3\end{cases} + NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CO{-}NH\\N{=}\dot{C}.CH_3\end{cases} + C_2H_5OH + H_2O$$

(Weddige J. pr. (2) 36, 143; Niementowski J. pr. (2) 40, 12).

Eine ähnliche directe Umwandlung in Ketodihydrochinazoline erleidet auch o-Amidobenzoësäure beim Behandeln ihrer Lösung mit Cyangas. Leitet man in die kalte concentrirte wässerige Lösung der Säure Cyangas ein, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag von δ-Ketodihydrochinazolin-β-nitril $C_6H_4\begin{cases}CO{-}NH\\N{=}\dot{C}.CN\end{cases}$ ab, sättigt man die alkoholische Lösung der Säure mit Cyan, so erhält man nach achttägigem Stehen Krystalle von δ-Ketodihydro-β-äthoxychinazolin $C_6H_4\begin{cases}CO{=}NH\\N{=}\dot{C}.OC_2H_5\end{cases}$ (Griess Ber. 2, 415; 11, 1986). Der Mechanismus der Reaction ist bisher nicht genügend aufgeklärt. Das Nitril ist in normaler Weise in das Amid-, Thioamid, die zugehörige Säure, durch Destillation der letzteren unter CO_2-Abspaltung in δ-Ketodihydrochinazolin $C_6H_4\begin{cases}CO{-}NH\\N{=}CH\end{cases}$ und in Amidine, die Aethoxyverbindung durch Kochen mit

Salzsäure in β-δ-Diketotetrahydrochinazolin (Benzoylenharnstoff) verwandelt worden. Das letztere entsteht auch bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf o-Amidobenzamid oder beim Zusammenschmelzen von o-Amidobenzoësäure oder o-Amidobenzamid mit Harnstoff.

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,NH\\N=C\,.\,OC_2H_5\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\NH-CO\end{cases} + C_2H_5OH$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,NH_2\\NH_2\end{cases} + CO\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases}\left(CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}\right) = C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\NH-CO\end{cases} + HCl$$
$$+ C_2H_5OH\,(+2NH_3).$$

In gleicher Weise wird Methylbenzoylenharnstoff beim Schmelzen von o-Amidobenzmethylamid $C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,NHCH_3\\NH_2\end{cases}$ mit Harnstoff erhalten (Griess Ber. 2, 416; Abt J. pr. (2) 39, 142).

4. o-Amidobenzylalkohol kann durch Vermittelung seiner Harnstoff- und Thioharnstoffderiate in Keto- und Thiotetrahydrochinazoline verwandelt werden. — Die Harnstoff- und Thioharnstoffderivate bilden sich bei der Einwirkung von Isocyanaten oder Senfölen auf den Alkohol. ω-Oxytolylharnstoff entsteht z. B. bei der Einwirkung von Kaliumcyanat und HCl gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,OH\\NH_2\end{cases} + CNOK + HCl = C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,OH\\NH\,.\,CO\,.\,NH_2\end{cases} + KCl.$$

Die Substitutionsproducte dieser Verbindung wie

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,OH\\NH\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5\end{cases}$$

und die entsprechenden Thioderivate wie $C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,OH\\NH\,.\,CS\,.\,NHC_6H_5\end{cases}$ entstehen beim Erwärmen der benzolischen Lösung des o-Amidobenzylalkohols mit Cyanaten ($CON\,.\,C_6H_5$) oder Senfölen ($CSN\,.\,C_3H_5$).

Die so entstehenden Verbindungen erleiden unter Wasserabspaltung innere Condensation, wenn sie 10—45 Minuten lang auf dem Wasserbade mit Salzsäure erwärmt werden (Söderbaum, Widman Ber. 22, 1669). Das schwer lösliche Reactionsproduct scheidet sich beim Uebersättigen der Lösung mit Alkali ab:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,OH\\NH\,.\,CO\,.\,NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH\\NH-CO\end{cases} + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,OH\\NH\,.\,CS\,.\,NHC_6H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2-N\,.\,C_6H_5\\NH-CS\end{cases} + H_2O.$$

Kocht man die alkoholische Lösung der Thioharnstoffderivate mit Quecksilberoxyd, so wird unter gleichzeitiger Condensation das Schwefelatom durch Sauerstoff ersetzt. Als Reactionsproducte erhält man Ketotetrahydrochinazoline, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,OH\\NH\,.\,CS\,.\,NHC_2H_5\end{cases} + HgO = C_6H_4\begin{cases}CH_2-NC_2H_5\\NH-CO\end{cases} + HgS + H_2O$$

(Söderbaum, Widman Ber. 22, 2933).

In ähnlicher Weise werden auch die Thiotetrahydrochinazoline in die entsprechenden Ketoverbindungen verwandelt, wenn ihre alko-

holische Lösung mit frisch gefälltem HgO im Rohr auf 150° erhitzt wird (Busch Ber. 25, 2855).

5. Eine weitere, der vorstehenden sehr ähnliche Darstellungsweise von Keto- und Thiotetrahydrochinazolinen beruht auf der Einwirkung von Phosgen oder Schwefelkohlenstoff auf durch aromatische Reste substituirtes o-Amidobenzylamin, z. B. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$ (o-Amidobenzylamin selbst und seine aliphatischen Homologen sind bisher nicht untersucht). Die Umsetzung entspricht den Gleichungen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix} + COCl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\NH-CO\end{matrix} + 2HCl.$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NHC_7H_7\\NH_2\end{matrix} + CS_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_7H_7\\NH-CS\end{matrix} + H_2S.$$

Phosgen (in Toluol) reagirt schon in der Kälte auf die ätherischen Lösungen der Basen; Schwefelkohlenstoff setzt sich mit den Basen allein nur beim mehrstündigen Erhitzen im Rohr auf 100° um, reagirt aber auch schon beim Kochen am Rückflusskühler, wenn das Gemenge mit alkoholischem Kali versetzt wird (Busch Ber. 25, 2856).

6. o-Nitrobenzylanilin $NO_2.C_6H_4.CH_2.NHC_6H_5$ condensirt sich mit Phenylcyanat zu o-Nitrobenzyldiphenylharnstoff

$$NO_2.C_6H_4.CH_2.N(C_6H_5).CO.NHC_6H_5.$$

Wird diese Verbindung mit Sn und HCl reducirt, so entsteht unter Abspaltung von Anilin ein Chinazolin, das seiner Entstehung nach als γ-Phenyl-β-ketotetrahydrochinazolin aufgefasst werden muss (Paal, Bodewig Ber. 24, 1157):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N(C_6H_5).CO.NHC_6H_5\\NO_2\end{matrix} + 4H_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\NH-CO\end{matrix} + C_6H_5NH_2 + H_2O.$$

Dieselbe Constitution sollten nach ihrer Entstehungsweise die Producte aus o-Amidobenzylanilin und Phosgen (nach 5) und aus ω-Oxytolylphenylharnstoff $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.OH\\NH.CO.NHC_6H_5\end{matrix}$ (nach 4) besitzen. Die drei Verbindungen sind aber nicht identisch, sondern isomer, ebenso sind die aus ω-Oxytolylphenylthioharnstoff durch Salzsäure und aus o-Amidobenzylanilin und CS_2 erhaltenen Producte, welche beide der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\NH-CS\end{matrix}$ entsprechen sollten, isomer. Die Ursache dieser eigenthümlichen Isomerie ist bisher nicht aufgeklärt.

7. Succinylbernsteinsäureäther und Phloroglucintricarbonsäureäther (Versuche mit andern, ähnlich constituirten Säureäthern haben nicht zu Chinazolinen geführt) reagiren mit Benzamidin unter Bildung von Ketochinazolinen. Succinylbernsteinsäureäther bildet 2 Reactionsproducte, Dihydrodiphenyldioxyantetrazin $C_{22}H_{16}N_4O_2$ und Tetrahydrophenyloxyketochinazolin $C_{14}H_{12}N_2O_2$. Die Reaction vollzieht sich unter Abspaltung von Alkohol und Wasser ev. CO_2 nach den Gleichungen:

$$C_{12}H_{16}O_6 + 2C_7H_8N_2 = C_{22}H_{16}N_4O_2 + 2C_2H_6O + 2H_2O$$

und

$$C_{12}H_{16}O_6 + C_7H_8N_2 = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 2C_2H_6O + CO_2,$$

wenn die alkalische Lösung des Aethers in der Kälte mit Benzamidin behandelt wird. Der höher moleculare Körper scheidet sich direct, der zweite nach dem Ansäuern ab.

Phloroglucintricarbonsäureäther und Benzamidin reagiren beim directen (2 Stunden) Erhitzen auf 130°. Das Product entspricht der Formel $(OH)_2C_6H_2\langle^{CO-NH}_{N=\dot{C}.C_6H_5}$ (Pinner Ber. 22, 2623; 23, 2941).

8. Dihydrirte Chinazoline und ein tetrahydrirtes Thiochinazolin sind durch starke Reductionsmittel in Tetrahydrochinazoline verwandelt worden. — Oxydationsmittel verwandeln die Methylenreste der hydrirten Chinazolinbasen in Ketogruppen.

Die Reductionen werden durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die siedende alkoholische Lösung der Basen ausgeführt. Die einfachen Chinazoline reagiren hierbei ziemlich leicht, die Thioverbindung nur schwierig und unter Anwendung eines grossen Ueberschusses des Reductionsmittels. — So entsteht z. B. γ-Phenyltetrahydrochinazolin aus der Dihydro- und der Thioverbindung entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\langle^{CH_2-N.C_6H_5}_{N=\dot{C}H}\Big(C_6H_4\langle^{CH_2-N.C_6H_5}_{NH-\dot{C}S}\Big)+H_2(+2H_2)$$
$$=C_6H_4\langle^{CH_2-N.C_6H_5}_{NH-\dot{C}H_2}(+H_2S)$$

(Ber. 22, 2694; 25, 2858).

Die Umwandlung der Hydro- in Ketoverbindungen erfolgt beim Kochen der wässerigen Lösungen mit übermangansaurem Kali (Ber. 22, 2690) oder der essigsauren Lösungen mit Chromsäure (Ber. 22, 2184, 2940).

So geht γ-Phenyldihydrochinazolin in γ-Phenyl-δ-ketodihydrochinazolin, β-Ketotetrahydrochinazolin in Benzoylenharnstoff über:

$$C_6H_4\langle^{CH_2-N.C_6H_5}_{N=\dot{C}H}+O_2=C_6H_4\langle^{CO-N.C_6H_5}_{N=\dot{C}H}+H_2O.$$
$$C_6H_4\langle^{CH_2-NH}_{NH-\dot{C}O}+O_2=C_6H_4\langle^{CO-NH}_{NH-\dot{C}O}+H_2O.$$

Substituirende Alkyle werden gleichzeitig in Carboxyle verwandelt, welche in Form von CO_2 austreten können. Aus β-Methyl-γ-phenyldihydrochinazolin $C_6H_4\langle^{CH_2-N.C_6H_5}_{N=\dot{C}.CH_3}$ entstehen z. B. neben einander die Verbindungen $C_6H_4\langle^{CO-N.C_6H_5}_{N=\dot{C}.CH_3}$, $C_6H_4\langle^{CO-N.C_6H_5}_{N=\dot{C}.CO_2H}$ und $C_6H_4\langle^{CO-N.C_6H_5}_{N=\dot{C}H}$ (Ber. 24, 3056).

Die Verbindungen der Chinazolinreihe sind mit wenigen Ausnahmen fest und krystallinisch. Die Mehrzahl der nicht durch Sauerstoff- oder Schwefelatome substituirten Körper ist in hohen Temperaturen unter geringer Zersetzung flüchtig.

Die normalen, von der Stammsubstanz $C_6H_4\langle^{CH=N}_{N=\dot{C}H}$ abgeleiteten Chinazoline sind sehr beständige, basische Verbindungen. Anhaltendes Er-

hitzen mit Salzsäure im Rohr lässt sie unverändert. Von den bisher bekannten Verbindungen dieser Gruppe sind β-Methyl-, β-Phenyl-, β-Methyl-δ-phenyl-, β-Aethyl-δ-phenyl und β-Propyl-δ-phenyl-chinazolin in verdünnten, β-γ-Diphenylchinazolin ist nur in concentrirten Säuren löslich.

Das salzsaure Salz des β-Phenylchinazolins wird beim Erwärmen mit Wasser, das des β-γ-Diphenylchinazolins durch kaltes Wasser zersetzt. Die übrigen Verbindungen bilden beständige Salze. Mit einem Aequivalent der Alkyljodide werden Additionsproducte gebildet.

Die bisher bekannten Dihydrochinazoline leiten sich sämmtlich von der Verbindung $C_6H_4\langle^{CH_2-NH}_{N=CH}$ ab. Die Verbindungen besitzen stärker basische Eigenschaften als die normalen Körper. Sie lösen sich sämmtlich in verdünnten Säuren zu gut krystallisirenden beständigen Salzen, welche sich mit Platinchlorid, Goldchlorid etc. zu Doppelsalzen vereinigen. Diejenigen, in welchen die in γ-Stellung befindliche Imidgruppe nicht durch Kohlenwasserstoffreste substituirt ist, können bei der Einwirkung von Alkyljodiden durch Alkyle substituirt werden. Die übrigen vereinigen sich mit den Halogeniden zu Additionsproducten.

Bei der Destillation über Zinkstaub werden die Verbindungen unter Bildung von Monoamidoderivaten des mit dem γ-Stickstoffatom verbundenen Radikals und von Benzonitril zersetzt. Beispielsweise bildet γ-(p)-Tolyldihydrochinazolin $C_6H_4\langle^{CH_2-N\,.\,C_7H_7}_{N=CH}$ neben Benzonitril p-Toluidin. Auf einer ähnlichen Zersetzung beruht jedenfalls die unter gleichzeitiger Bildung von Benzonitril und Anilin verlaufende Entstehung von β-Phenylchinazolin an Stelle der erwarteten Dihydroverbindung bei der Destillation von o-Amidobenzylbenzamid.

Oxydirende Agentien verwandeln die Methylenreste der Verbindungen in Ketogruppen.

Die wenigen bisher bekannten Repräsentanten der Tetrahydrochinazoline zeigen bemerkenswerthe Verschiedenheiten, welche augenscheinlich von der Stellung der Substituenten abhängig sind. Die Verbindungen der allgemeinen Form $C_6H_4\langle^{CH_2-NR}_{NH-CH_2}$ sind beständig, destilliren unter theilweiser Zersetzung und bilden mit concentrirten Säuren Salze, welche durch Wasser zerlegt werden. Das Wasserstoffatom der freien Imidgruppe wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure durch die Nitrosogruppe, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid durch Acetyl ersetzt.

Die Verbindungen der Form $C_6H_4\langle^{CH_2-NH}_{NH-CHR}$ sind weit weniger beständig und werden durch Mineralsäuren schon in der Kälte zersetzt unter Bildung von o-Amidobenzylamin $NH_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,NH_2$ und den Aldehyd des mit dem β-Kohlenstoffatom verbundenen Radikals. Beispielsweise bildet β-Phenyltetrahydrochinazolin $C_6H_4\langle^{CH_2-NH}_{NH-CHC_6H_5}$ neben o-Amidobenzylamin Benzaldehyd.

Die Ketoderivate der Dihydrochinazoline leiten sich vom δ-Ketodihydrochinazolin $C_6H_4\langle^{CO-NH}_{N=CH}$ ab. Die Verbindungen zeigen in ihrem chemischen Verhalten zugleich den Charakter der tautomeren hydroxylirten Chinazoline wie $C_6H_4\langle^{C(OH)=N}_{N=\!=CH}$. So besitzen sie einerseits die Eigenschaften schwacher Basen, indem sie sich in concentrirten Säuren zu wenig beständigen Salzen lösen, andererseits lösen sie sich dem durch die Hydroxylgruppe bedingten phenolartigen Charakter entsprechend in Alkalien. Die Imidgruppe der Ketoform wird bei der Einwirkung von Jodalkylen durch Kohlenwasserstoffreste substituirt, andererseits wirkt PCl_5 auf die Hydroxylgruppe der tautomeren Form unter Bildung von Monochlorchinazolinen ein, aus denen die äthoxylirten Isomeren der eben erwähnten Substitutionsproducte

$$\left(\text{wie } C_6H_4\langle^{CO-N\,.\,C_2H_5}_{N=C\,.\,CH_3}\right) \text{ z. B. } C_6HCl_3\langle^{C(OC_2H_5)=N}_{N=\!=C\,.\,CH_3}$$

erhalten werden können. Diese Verbindungen sind in Alkalien nicht mehr löslich, sie besitzen schwach basischen Charakter und lösen sich in concentrirten Mineralsäuren zu Salzen, welche durch viel Wasser und beim Erhitzen unter Abscheidung der freien Basen zerlegt werden. Enthalten die Substituenten des Imidrestes noch Carboxylgruppen, wie in $C_6H_4\langle^{CO-N\,.\,C_6H_4\,.\,CO_2H}_{N=CH}$, so erleiden die sauren Eigenschaften derselben eine wesentliche Abschwächung. Die angeführte Verbindung löst sich nur in Aetzalkalien und ist zugleich in Mineralsäuren löslich.

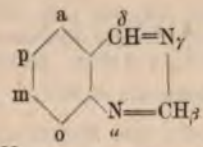
Die Ketogruppe reagirt nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin, ist aber beim γ-Phenyl-δ-ketodihydrochinazolin durch den Hydrazinrest substituirt worden.

Sehr bemerkenswerth sind die Isomerien der Monoketoverbindungen der Tetrahydrochinazoline. Diejenigen von ihnen, welche aus den Harnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols erhalten worden sind, lösen sich in Mineralsäuren und bilden mit Platin- und Goldchlorid krystallisirende Doppelsalze. Dagegen sind diejenigen Verbindungen, welche aus den Derivaten des o-Amidobenzylamins $C_6H_4\langle^{CH_2\,.\,NHR}_{NH_2}$ und $COCl_2$ gebildet werden, gegen Säuren und Alkalien vollständig indifferent. — (Phenylketotetrahydrochinazolin ist, wie oben erwähnt, sogar in 3 Isomeren erhalten worden.)

In den Diketotetrahydrochinazolinen, deren einfachster Repräsentant der Benzoylenharnstoff $C_6H_4\langle^{CO-NH}_{NH-CO}$ ist, herrschen die sauren Eigenschaften vor. Die Verbindungen sind, wenn nicht beide Imidgruppen substituirt sind, in Säuren unlöslich, lösen sich dagegen in Aetzalkalien. Aus den alkalischen Lösungen werden sie durch CO_2 ausgefällt. — Durch Natrium und Jodmethyl werden beide Imidgruppen des Benzoylenharnstoffs substituirt. PCl_5 verwandelt denselben in Dichlorchinazoli

$C_6H_4\langle^{CCl=N}_{N=\dot{C}Cl}$, welches sich mit Natriumalkoholaten zu Verbindungen der Form $C_6H_4\langle^{C(OR)=N}_{N=\dot{C}(OR)}$ umsetzt.

Thiochinazoline sind nur in der tetrahydrirten Reihe bekannt. Die Verbindungen leiten sich von der Form $C_6H_4\langle^{CH_2-NH}_{NH-CS}$ ab. Auch hier existiren 2 verschiedene Reihen, deren Isomerie bisher nicht aufgeklärt ist. Die aus den Thioharnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols entstehenden Körper unterscheiden sich sowohl physikalisch wie chemisch scharf von den mit CS_2 erhaltenen. In letzterer Beziehung sind die ersteren basische Körper, welche sich in Säuren zu beständigen Salzen lösen und aus den Lösungen durch Alkalien ausgeschieden werden, während die letzteren sich gegen Säuren und Alkalien vollkommen indifferent verhalten.



β-Methylchinazolin $C_6H_4\langle^{CH=N}_{N=\dot{C}.CH_3}$. Aus Acetyl-o-amidobenzaldehyd durch alkoholisches Ammoniak (Bischler Ber. 24, 507). Krystalle. Schmp. 35,5°. Destillirt unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, weniger in Wasser.

β-Phenylchinazolin $C_6H_4\langle^{CH=N}_{N=\dot{C}.C_6H_5}$. Durch Destillation von o-Amidobenzylbenzamid (Gabriel. Jansen Ber. 23, 2810). Gelbe rhombische Nadeln. Schmp. 100—101°. Destillirt unzersetzt. Löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren.

β-Methyl-δ-phenylchinazolin $C_6H_4\langle^{C(C_6H_5)=N}_{N=\dot{C}.CH_3}$. Durch Erhitzen von Acetyl-o-amidobenzophenon mit alkoholischem NH_3 auf 170° (Bischler, Barad Ber. 25, 3082). Krystalle. Schmp. 47—48°. Destillirt. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in verdünnten Säuren, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{15}H_{12}N_2.CH_3J$ (B., B.). Gelbe Krystallkörner. Schmp. 190°.

Jodäthylat $C_{15}H_{12}N_2.C_2H_5J$. Gelbe glänzende Nädelchen. Schmp. 204°.

β-Aethyl-δ-phenylchinazolin $C_6H_4\langle^{C(C_6H_5)=N}_{N=\dot{C}.C_2H_5}$. Beim Erhitzen von Propionyl-o-amidobenzophenon mit alkoholischem NH_3 auf 170° (Bischler, Barad Ber. 25, 3086). Weisse flache Nadeln. Schmp. 83°. Leicht löslich in heissem verdünnten Alkohol.

β-(n)-Propyl-δ-phenylchinazolin $C_6H_4\langle^{C(C_6H_5)=N}_{N=\dot{C}.C_3H_7(n)}$. Aus n-Butyryl-o-amidobenzophenon und alkoholischem NH_3 bei 170° (B., B. Ber. 25, 3087). Gelbliche Nädelchen. Schmp. 99—100°. Löslich in Alkohol.

β-(i)-Propyl-δ-phenylchinazolin $C_6H_4\langle^{C(C_6H_5)=N}_{N=\dot{C}.C_3H_7}$. Aus i-Butyryl-o-amidobenzophenon (B. B., Ber. 25, 3089). Verfilzte, schwach grau gefärbte Blättchen oder sternförmig angeordnete Nadeln. Schmp. 99°. Löslich in verdünntem Alkohol.

β-δ-Diphenylchinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)=N\\ N=\!=\!=C.C_6H_5\end{matrix}$. Aus Benzoyl-o-amidobenzophenon (B., B. Ber. 25, 3091). Weisse Nadeln. Schmp. 119—120°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leichter in den heissen Flüssigkeiten. Löst sich in concentrirter HCl.

β-δ-Dichlorchinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CCl=N\\ N=\!=\!=CCl\end{matrix}$. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Benzoylenharnstoff $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\ NH-CO\end{matrix}$ oder γ-Methylbenzoylenharnstoff (Abt J. pr. (2) 39, 150/51). Weisse Nadeln. Schmp. 115°. Sublimirt in langen glänzenden Nadeln. In Benzol unzersetzt löslich, wird von Wasser, Alkohol etc. zersetzt.

δ-Chlor-β-methyl-trichlorchinazolin $C_6HCl_3<\begin{matrix}CCl=N\\ N=\!=\!=C.CH_3\end{matrix}$. Aus β-Methyl-δ-oxychinazolin durch 2 Mol. PCl_5 und etwas PCl_3 bei 170° (Dehoff J. pr. (2) 42, 352). Weisse feine Nädelchen. Schmp. 124—125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

δ-Amido-β-methyl-trichlorchinazolin $C_6HCl_3<\begin{matrix}C(NH_2)=N\\ N=\!=\!=C.CH_3\end{matrix}$. Aus der Chlorverbindung und alkoholischen NH_3 bei 150—160° (Dehoff J. pr. (2) 42, 355). Nädelchen. Schmilzt nach vorheriger Bräunung bei 183—184°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

δ-Methylamido-β-methyltrichlorchinazolin $C_6HCl_3<\begin{matrix}C(NHCH_3)=N\\ N=\!=\!=C.CH_3\end{matrix}$. Aus der Chlorverbindung und alkoholischem Methylamin bei 110° (Dehoff J. pr. (2) 42, 356). Mikroskopische Nadeln. Erweicht bei 149°, schmilzt bei 155°. Löslich in Alkohol.

δ-Phenylamido-β-methyltrichlorchinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(NHC_6H_5)=N\\ N=\!=\!=C.CH_3\end{matrix}$. Aus der Chlorverbindung durch alkoholisches Anilin bei 130° (D. J. pr. (2) 42, 357). Weisse rhombische Nadeln. Löslich in Alkohol.

m-Methyl-δ-oxychinazolin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C(OH)=N\\ N=\!=\!=CH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von o-Amido-p-tolylamid mit Ameisensäure (Niementowski J. pr. (2) 40, 12). Kleine undeutliche Krystalle. Schmp. 237—238°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, schwer in siedendem Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, leichter in kochendem Amylalkohol, leicht löslich in Alkalien, schwer in Säuren.

β-Methyl-δ-oxychinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=N\\ N=\!=\!=C.CH_3\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\ N=\!=C.CH_3\end{matrix}$. Durch Erhitzen von Acetyl-o-amidobenzamid (Weddige J. pr. (2) 31, 124; 36, 143) und aus δ-Chlor-β-methyltrichlorchinazolin durch Jodwasserstoffsäure und Eisessig bei 200—210° (Dehoff J. pr. (2) 42, 360). Seideglänzende Nadeln. Schmp. 232—233°. Sublimirt. Siedet oberhalb 350°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether, löslich in NaOH.

p-Nitro-β-methyl-δ-oxychinazolin

$$C_6H_3(^5)(NO_2)<\begin{matrix}(^1)C(OH)=N\\ (_2)N=\!=\!=C.CH_3\end{matrix} = NO_2.C_6H_3<\begin{matrix}CO-NH\\ N=\!=C.CH_3\end{matrix}.$$

Aus m-Nitro-o-acetamidobenzoësäureester und alkoholischem NH_3 bei 1[illegible] (Thieme J. pr. (2) 43, 413) und aus β-Methyl-δ-oxychinazolin durch rot[illegible] rauchende HNO_3 (Dehoff J. pr. (2) 42, 347). Gelbe Nadeln oder gelblich[illegible] mikrokrystallinisches Pulver. Bräunt sich gegen 230°. Löslich in Alko[illegible] und siedendem Wasser, schwer in Aether, unlöslich in Benzol.

o-Nitro-β-methyl-δ-oxychinazolin

$$NO_2.(^3)C_6H_3<\begin{matrix}(^1)C(OH)=N\\ (_2)N=\!=\!=C.CH_3\end{matrix} = NO_2.C_6H_3<\begin{matrix}CO-NH\\ N=\!=C.CH_3\end{matrix}.$$

Beim Erhitzen von m-Nitro-o-acetamidobenzoësäureester mit alhoholisch[illegible] NH_3 auf 170° (Zacharias J. pr. (2) 24, 441). Weisse, sich leicht bräune[illegible]

Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 264°. Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Alkalien und Säuren.

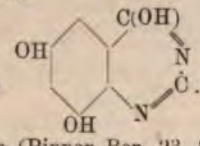
δ-Oxy-β-methyltrichlorchinazolin $C_6HCl_3\langle^{C(OH)=N}_{N=\!=\!=C.CH_3}$ oder $C_6HCl_3\langle^{CO-NH}_{N=\!-C.CH_3}$.

Aus δ-Chlor-β-methyltrichlorchinazolin beim Kochen mit alkoholischem Kali (Dehoff J. pr. (2) 42, 354). Gelbliche Prismen. Schmp. 206—207°. Löslich in Alkohol.

m-Methyl-δ-oxy-β-methylchinazolin (δ-Oxy-m-β-dimethylchinazolin) $CH_3.C_6H_3\langle^{C(OH)=N}_{N=\!=\!=C.CH_3}$ oder $C_7H_6\langle^{CO-NH}_{N=\!-C.CH_3}$.

Beim Kochen von o-Amido-p-toluylamid mit Essigsäureanhydrid (Niementowski Ber. 21, 1537; J. pr. (2) 40, 13). Lange, centrisch gruppirte Nadeln. Schmp. 255°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$ und siedendem Benzol.

δ-Aethoxy-β-methyltrichlorchinazolin $C_6HCl_3\langle^{C(OC_2H_5)=N}_{N=\!=\!=C.CH_3}$. Entsteht neben der Oxyverbindung beim Kochen von δ-Chlor-β-methyltrichlorchinazolin mit alkoholischem Kali (Dehoff J. pr. (2) 42, 354). Weisse Nadeln. Schmp. 75 bis 76°. Löslich in Alkohol.

o-p-δ-Trioxy-β-phenylchinazolin  Aus Phloroglucintricarbonsäureester und Benzamidin (Pinner Ber. 23, 2941). Krystalle. Schmilzt oberhalb 260°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether.

β-δ-Dimethoxychinazolin $C_6H_4\langle^{C(OCH_3)=N}_{N=\!=\!=C(OCH_3)}$. Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf β-δ-Dichlorchinazolin (Abt J. pr. (2) 39, 152). Weisse Nadeln. Schmp. 66°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Holzgeist.

δ-Phenylchinazolin-β-carbonsäure $C_6H_4\langle^{C(C_6H_5)=N}_{N=\!=\!=C.CO_2H}$. Durch Oxydation von δ-Phenyl-β-methylchinazolin mit CrO_3 und H_2SO_4 (Bischler, Barad Ber. 25, 3092). Das Ag-Salz bildet einen voluminösen Niederschlag.

Dihydrochinazolin $C_6H_4\langle^{CH_2-NH}_{N=\!-CH}$. Durch Reduction von Nitrobenzylformamid (Gabriel, Jansen Ber. 23, 2814). Gelbliche Krystalle. Schmp. 127°, erweicht bei 115°. Destillirt unzersetzt. Löslich in warmem Wasser. Starke Base.

β-Methyldihydrochinazolin $C_6H_4\langle^{CH_2-NH}_{N=\!-C.CH_3}$. Durch Destillation von o-Amidobenzylacetamid (Gabriel, Jansen Ber. 23, 2813). Farbloses, zähes Oel. Destillirt unzersetzt. In Wasser löslich.

β-γ-Dimethyldihydrochinazolin $C_6H_4\langle^{CH_2-N.CH_3}_{N=\!-C.CH_3}$. Durch Methylirung der vorstehenden Monomethylverbindung und durch Destillation von o-Amidobenzylacetmethylamid (G., J. Ber. 24, 3096). Weisse Nädelchen. Schmp. 75—77°. Destillirt. In Wasser, Aether und Mineralsäuren löslich.

β-Aethyldihydrochinazolin $C_6H_4\langle^{CH_2-NH}_{N=\!-C.C_2H_5}$. Durch andauerndes Erhitzen und Destillation von o-Amidobenzylpropionamid (Wolff Ber. 25, 3037). Krystalle. Schmp. 99—102°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

γ-Aethyldihydrochinazolin $C_6H_4\langle^{CH_2-N.C_2H_5}_{N=\!-CH}$. Durch Reduction von o-Nitro-

benzyläthylformamid (Wolff Ber. 25, 3039). Oel. Das Pikrat schmilzt bei 170 bis 172°.

β-Phenyldihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\ N=\dot{C}\end{matrix}>C_6H_5$. Durch Erhitzen von o-Amidobenzylbenzamid auf 250° (Wolff Ber. 25, 3032). Flache Tafeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig etc., löslich in verdünnten Mineralsäuren. Das Pikrat schmilzt bei 161—162°.

γ-Phenyldihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\ N=CH\end{matrix}$. Durch Reduction des aus o-Nitrobenzylchlorid und Natriumformanilid entstehenden Condensationsproducts (Paal, Busch Ber. 22, 2688). Glänzende, zu Warzen vereinigte Tafeln. Schmp. 95°. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Mineralsäuren, schwerer in Ligroïn.

Jodmethylat $C_{14}H_{12}N_2 . CH_3J$ (Paal, Busch Ber. 22, 2690). Weisse Nadeln. Schmp. 170°.

Perjodid $C_{14}H_{12}N_2 . CH_3J . J$ (Paal, Busch Ber. 22, 2689). Goldglänzende Blättchen. Schmp. 157°.

γ-(o)-Tolyldihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.(^1)C_6H_4.(^2)CH_3\\ N=CH\end{matrix}$. Durch Reduction von o-Nitrobenzylformo-o-toluidin (Paal, Busch Ber. 22, 2701). Gelbliche, amorphe Masse; das Platinchloriddoppelsalz bildet feine, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 210°.

γ-(p)-Tolyldihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.(^1)C_6H_4.(^4)CH_3\\ N=CH\end{matrix}$. Durch Reduction von o-Nitrobenzylformo-p-toluidin mit Sn und HCl (Paal, Busch Ber. 22, 2696). Weisse Blätter. Schmp. 120°. Destillirt theilweise unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

Jodmethylat $C_{15}H_{14}N_2 . CH_3J$ (Paal, Busch Ber. 22, 2697). Zu Büscheln vereinigte Nadeln oder glänzende Schüppchen. Schmp. 186°.

β-Methyl-γ-phenyldihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Durch Reduction von o-Nitrobenzylacetanilid mit Sn und HCl (Paal, Krecke Ber. 23, 2638) und durch Destillation von o-Amidobenzylacetanilid (P., K. Ber. 24, 3054). Weisse, zu Rosetten vereinigte Nadeln. Schmp. 80—82°. Kleine Quantitäten destilliren unzersetzt gegen 345°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Mineralsäuren.

δ-Ketodihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\ ^1)\\ N=CH\end{matrix}$. Aus Formyldi-o-amidobenzamid durch Erhitzen auf 170—180° oder durch Kochen mit Wasser oder Alkalien (Knape J. pr. (2) 43, 215, 218) und aus δ-Ketodihydrochinazolin-γ-carbonsäure durch Destillation oder Kochen mit Wasser (Griess Ber. 18, 2419). Nadeln. Schmp. 214° (Gr.), 211—212° (Kn.). Destillirt unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn; löst sich in Säuren und Alkalien.

γ-Methyl-δ-ketodihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.CH_3\\ N=CH\end{matrix}$. Durch Behandeln von δ-Ketodihydrochinazolin oder Formyl-di-o-amidobenzamid mit Jodmethyl, Methylalkohol und KHO und durch Erhitzen von Formylamidobenzmethylamid auf 190—200° (Knape J. pr. (2) 43, 216—222). Lange glänzende Nadeln. Schmp. 71°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroïn.

Jodmethylat $C_9H_8N_2O . CH_3J$ (S. 223). Nadeln.

β-γ-Dimethylketodihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.CH_3\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}+H_2O$. Durch Erhitzen

---

[1]) Die Tautomerie der Verbindungen ist im Folgenden nicht mehr berücksichtigt worden.

von Acetyl-o-amidobenzmethylamid (Weddige J. pr. (2) 36, 151). Schmilzt wasserfrei bei 107—108°.

o-Nitro-β-γ-dimethyl-δ-ketodihydrochinazolin $NO_2.(^3)C_6H_3\langle{}^{(1)CO-N.CH_3}_{(2)N=\dot{C}.CH_3}$. Aus o-Nitro-$\beta$-methyl-$\delta$-oxychinazolin durch Jodmethyl und alkalische KHO bei 120° (Zacharias J. pr. (2) 43, 442). Feine weisse Nadeln. Schmp. 175°. Löslich in Alkohol, leicht in Säuren, schwer in Alkalien. Entsteht auch aus m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäureester und Methylamin bei 160° (Z. J. pr. (2) 43, 443).

p-Nitro-β-γ-dimethyl-δ-ketodihydrochinazolin $NO_2.(^5)C_6H_3\langle{}^{(1)CO-N.CH_3}_{(2)N=\dot{C}.CH_3}$. Aus m-Nitro-o-acetamidobenzoësäureester und Methylamin bei 130° (Thieme J. pr. (2) 43, 477); aus p-Nitro-β-methyl-δ-oxychinazolin durch Jodmethyl und KHO oder Silberoxyd (Th. J. pr. (2) 43, 477; Dehoff J. pr. (2) 42, 350) und aus β-γ-Dimethyl-δ-ketochinazolin durch Nitriren (Dehoff). Spitze farblose Nadeln. Schmp. 165°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heissem Wasser.

α-β-Dimethylketodihydrochinazolin $C_6H_4\langle{}^{CO\quad N}_{N(CH_3)-\dot{C}.CH_3}+3H_2O$. Durch Erhitzen von Acetyl-o-methylamidobenzamid über den Schmelzpunkt (Weddige J. pr. (2) 36, 154). Schmilzt wasserfrei bei 199°.

β-Phenyl-δ-ketodihydrochinazolin $C_6H_4\langle{}^{CO-NH}_{N=\dot{C}.C_6H_5}$. Aus Benzoyl-o-amidobenzamid durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, Lösen in Alkalien etc. (Körner J. pr. (2) 36, 157). Dünne Nädelchen. Schmp. 233—234°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, Aetzalkalien und in heisser concentrirter HCl.

o-Nitro-β-phenyl-δ-ketodihydrochinazolin $NO_2.(^3)C_6H_3\langle{}^{(1)CO-NH}_{(2)N=\dot{C}.C_6H_5}$. Aus m-Nitro-o-benzoylamidobenzoësäureester durch alkoholisches Ammoniak bei 160° (Zacharias J. pr. (2) 43, 444) Weisse Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 250°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Alkalien und concentrirten Säuren.

γ-Phenylketodihydrochinazolin $C_6H_4\langle{}^{CO-N.C_6H_5}_{N=\dot{C}H}$. Durch Oxydation des γ-Phenyl-di- und tetrahydrochinazolins (Paal, Busch Ber. 22, 2690) und durch Abspaltung von CO_2 aus der durch Oxydation von β-Methyl-γ-phenyldihydrochinazolin entstehenden Säure (Paal, Krecke Ber. 24, 3055). Farblose glänzende Blätter. Schmp. 139°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. $CHCl_3$.

γ-Phenyl-δ-ketohydrazodihydrochinazolin $C_6H_4\langle{}^{C\langle{}^{NH}_{NH}\rangle N.C_6H_5}_{N=\quad CH}$. Aus γ-Phenylketodihydrochinazolin und Hydrazin (Paal, Busch Ber. 22, 2692). Weisse glänzende Nadeln. Schmp. 204°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Aether und Ligroïn.

γ-(p)-Tolyl-δ-ketodihydrochinazolin $C_6H_4\langle{}^{CO-N.C_7H_7}_{N=\dot{C}H}$. Durch Oxydation von γ-(p)-Tolyldihydrochinazolin mit MnO_4K (Paal, Busch Ber. 22, 2698). Lange Blätter oder breite Nadeln. Schmp. 146°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

δ-Ketodihydrochinazolin-γ-(p)-benzoësäure $C_6H_4\langle{}^{CO-N.(^1)C_6H_4(^4)CO_2H}_{N=\dot{C}H}$. Entsteht in geringer Menge neben der vorstehenden Verbindung (P., B. Ber. 22, 2699). Weisse Krystalle. Schmilzt oberhalb 320°. Leicht löslich in Aetzalkalien und Mineralsäuren, schwer in organischen Lösungsmitteln.

β-Methyl-γ-phenyl-δ-ketodihydrochinazolin $C_6H_4\langle{}^{CO-N.C_6H_5}_{N=\dot{C}.CH_3}$. Durch Erhitzen von Acetyl-o-amidobenzanilid über den Schmelzpunkt (Körner J. pr. (2) 36, 165) und durch Oxydation von β-Methyl-γ-phenyldihydrochinazolin (Paal, Krecke Ber. 24, 3056). Gelbliche Prismen oder Säulen. Schmp. 143° (P., Kr.), 146 bis

147° (K.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Vgl. Löb Ber. 19, 2342.

γ-Methyl-β-phenyl-δ-ketodihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.CH_3\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Durch Methylirung des β-Phenyl-δ-ketodihydrochinazolins und durch Erhitzen von Benzoyl-o-amidobenzmethylamid über den Schmelzpunkt (Körner J. pr. (2) 36, 160). Glänzende Blätter oder Prismen. Schmp. 130—131°. Löslich in siedendem Wasser und in Alkohol.

o-Nitro-γ-methyl-β-phenyl-δ-ketodihydrochinazolin $NO_2.(^3)C_6H_3<\begin{matrix}(^1)CO-N.CH_3\\(_2)N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$ Aus m-Nitro-o-benzoylamidobenzoësäureester und alkoholischem Methylamin bei 160° (Zacharias J. pr. (2) 43, 445). Feine weisse Nädelchen. Schmp. 138°.

Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\N=\dot{C}.C<\begin{matrix}NH\\NHCH_3\end{matrix}\end{matrix}$. Beim 12stündigen Stehen von Ketodihydrochinazolin-β-nitril mit wässeriger Methylaminlösung (Griess Ber. 18, 2420). Kleine Nadeln. Löslich in heissem Wasser.

Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\N=\dot{C}.NH.(^1)C_6H_4.(^4)NH_2\end{matrix}$. Durch Kochen von Ketodihydrochinazolin-β-nitril mit einer wässerigen Lösung von p-Phenylendiamin (Griess Ber. 18, 2421). Sehr kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, etwas leichter in siedendem Alkohol.

Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\N=\dot{C}.NH.(^1)C_6H_4(^3)CO_2H\end{matrix}$. Durch Kochen von Ketodihydrochinazolinnitril mit m-Amidobenzoësäure und Wasser (Griess Ber. 18, 2420). Sehr kleine Nadeln oder Blätter. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien.

Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\N=\dot{C}.OC_2H_5\end{matrix}$. Durch anhaltende Einwirkung von Cyangas auf die alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure (Griess Ber. 2, 415). Nadeln. Schmp. 173°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Wenig löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol und Aether.

Ketodihydrochinazolin-β-nitril $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\N=\dot{C}.CN\end{matrix}$. Durch Einleiten von Cyangas in eine concentrirte wässerige Lösung von o-Amidobenzoësäure (Griess Ber. 11, 1986). Kleine, gelbliche Prismen. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem und in Wasser. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung.

Amid $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\N=\dot{C}.CONH_2\end{matrix}$. Durch mehrstündiges Erhitzen des Nitrils mit concentrirtem NH_3 im Rohr (Griess Ber. 18, 2417). Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Reagirt sauer.

Thioamid $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\N=C.CSNH_2\end{matrix}$. Durch viertägiges Stehen des Nitrils mit Schwefelammoniumlösung (Griess Ber. 18, 2418). Gelbe Nadeln oder Blättchen. Unlöslich in Wasser.

Ketodihydrochinazolin-β-carbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\N=\dot{C}.CO_2H\end{matrix}+1^1/_2H_2O$. Durch Erhitzen des Nitrils mit Barytwasser (Griess Ber. 18, 2418). Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verliert das Krystallwasser bei 115°. Das Barytsalz krystallisirt mit $3H_2O$.

β-Aethyltetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\NH-CH.C_2H_5\end{matrix}$. Aus β-Aethyldihydrochinazolin durch Natrium und Alkohol (Wolff Ber. 25, 3038). Krystalle. Schmp. 86 bis 88°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser und Ligroïn, wird durch Säuren zersetzt.

β-Phenyltetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\NH-CHC_6H_5\end{matrix}$. Aus der Dihydroverbindung

durch Natrium und Alkohol (Wolff Ber. 25, 3033). Krystalle. Schmp. 99 bis 101°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch Säuren zersetzt.

γ-Phenyltetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N\,.\,C_6H_5\\NH-CH_2\end{matrix}$. Aus der Dihydroverbindung und aus γ-Phenyltetrahydrothiochinazolin durch Na und Alkohol (Paal, Busch Ber. 22, 2693; Busch Ber. 25, 2858). Weisse Nadeln. Schmp. 119°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Giebt eine Acetylverbindung und ein Nitrosamin.

γ-(p)-Tolyltetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N\,.\,(^1)C_6H_4\,.\,(^4)CH_3\\NH-CH_2\end{matrix}$. Aus der Dihydroverbindung und dem γ-(p)-Tolyltetrahydrothiochinazolin durch Na und Alkohol (Paal, Busch Ber. 22, 2700; Busch Ber. 25, 2859). Weisse glänzende Nadeln. Schmp. 127—128°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, etwas schwer in Alkohol und Aether. Bildet ein Nitrosamin.

β-Methyl-γ-phenyltetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}NH-CH\,.\,CH_3\\CH_2-NH\,.\,C_6H_5\end{matrix}$. Aus Methylphenyldihydrochinazolin durch Natrium und Alkohol (Paal, Krecke Ber. 24, 3057). Weisse flache Nadeln. Schmp. 94—95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Mineralsäuren und organischen Lösungsmitteln.

Acetylderivat. Farblose Blättchen. Schmp. 120,5°.

α-γ-Dibenzoyl-β-methyl-δ-phenyltetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)-N\,.\,COC_6H_5\\N(COC_6H_5)-CH\,.\,CH_3\end{matrix}$

Durch Behandeln des Reductionsproducts von Phenylmethylchinazolin mit Benzoylchlorid (Bischler, Barad Ber. 25, 3095). Asbestartige Nädelchen. Schmp. 188 bis 189°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol.

β-Ketotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\NH-CO\end{matrix}$. Aus ω-Oxytolylharnstoff durch Salzsäure (Söderbaum, Widman Ber. 22, 1669). Glänzende Schuppen. Schmp. 160°. Fast unlöslich in kalter, ziemlich leicht löslich in heisser concentrirter KHO, löslich in verdünnten Säuren und Benzol.

γ-Methyl-β-ketotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N\,.\,CH_3\\NH-CO\end{matrix}$. Aus γ-Methyl-β-thiotetrahydrochinazolin durch HgO (Söderbaum, Widman Ber. 22, 2936). Platte Nadeln. Schmp. 119—120°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, $CHCl_3$ und warmem Benzol, löslich in siedendem Wasser, schwer in Ligroïn.

γ-Aethyl-β-ketotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N\,.\,C_2H_5\\NH-CO\end{matrix}$. Analog aus γ-Aethylthiotetrahydrochinazolin (S., W. Ber. 22, 2937). Platte Nadeln. Schmp. 94 bis 95°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und siedendem Wasser.

γ-Allyl-β-ketotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N\,.\,C_3H_5\\NH-CO\end{matrix}$. Durch Einwirkung von HgO auf ω-Oxytolyl-allylthioharnstoff (Söderbaum, Widman Ber. 22, 2937). Schief abgestumpfte, mikroskopische Prismen. Schmp. 77—78°. Wenig flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in siedendem Wasser.

γ-Phenyl-β-ketotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N\,.\,C_6H_5\\NH-CO\end{matrix}$. Durch Einwirkung von Phosgen auf die ätherische Lösung von o-Amidobenzylanilin und aus alkoholischem γ-Phenyl-β-thiotetrahydrochinazolin durch HgO bei 150° (Busch Ber. 25, 2856/57). Breite Spiesse, dicke Blätter oder vierseitige Platten. Erweicht bei 186°, schmilzt bei 189°. Löslich in Aether und Essigäther, unlöslich in Säuren und Alkalien.

Phenylketotetrahydrochinazolin $C_{14}H_{12}N_2O$. Durch Erwärmen von ω-Oxytolylphenylharnstoff mit HCl oder der alkoholischen Lösung von ω-Oxytolylphenylthioharnstoff mit HgO (Söderbaum, Widman Ber. 22, 1670, 2938). Vierseitige, schief abgestumpfte Nadeln oder Prismen. Schmp. 145—146°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol.

Phenylketotetrahydrochinazolin $C_{14}H_{12}N_2O$.[1]) Durch Reduction von o-Nitrobenzyldiphenylharnstoff (Paal, Bodewig Ber. 24, 1159). Weisse Nadeln. Schmp. 170°. Leicht löslich in Benzol, mässig in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn.

γ-(p)-Tolylketotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_7H_7\\NH-CO\end{matrix}$. Aus Phosgen und o-Amidobenzyl-p-toluidin und durch Erhitzen der alkoholischen Lösung von γ-(p)-Tolylthiotetrahydrochinazolin mit HgO auf 150° (Busch Ber. 25, 2858/59). Grosse glänzende Nadeln. Schmp. 218—220°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Essigäther und Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

β-Thio-tetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\NH-CS\end{matrix}$. Aus o-Amidobenzylanilin durch CS_2 und alkoholisches Kali (Busch Ber. 25, 2860). Feine, zu Kugeln vereinigte oder verzweigte Blättchen. Schmp. 210—212°. Leicht löslich in Alkohol.

γ-Methyl-β-thiotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.CH_3\\NH-CS\end{matrix}$. Durch Erwärmen von ω-Oxytolylmethylthioharnstoff mit HCl (Söderbaum, Widman Ber. 22, 2935). Lange feine Nadeln. Schmp. 139°. Löslich in Methylalkohol.

γ-Aethylthiotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_2H_5\\NH-CS\end{matrix}$. Aus ω-Oxytolylallylthioharnstoff und HCl (Söderbaum, Widman Ber. 22, 2936). Lange feine Nadeln. Schmp. 103°. Löslich in Alkohol.

γ-Allylthiotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_3H_5\\NH-CS\end{matrix}$. Aus ω-Oxytolyläthylthioharnstoff und HCl (S., W. Ber. 22, 1670). Feine weisse, verfilzte Nädelchen. Schmp. 90—91°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton

γ-Phenylthiotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\NH-CS\end{matrix}$ (?). Aus ω-Oxytolylphenylthioharnstoff und HCl (S., W. Ber. 22, 1670). Sternförmig gruppirte Nadeln. Schmp. 197°. Löslich in Aceton, unlöslich in Alkalien.

Isomeres Phenylthiotetrahydrochinazolin $C_{14}H_{12}N_2S$. Durch Erhitzen von o-Amidobenzylanilin mit CS_2 auf 100° (Buch Ber. 25, 2856) oder durch Kochen von o-Amidobenzylanilin mit CS_2 und alkoholischem Kali (B.). Weisse glänzende Blättchen Erweicht bei 235°, schmilzt bei ca. 245°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig, fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

γ-(p)-Tolylthiotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_7H_7\\NH-CS\end{matrix}$. Durch Kochen von o-Amidobenzyl-p-toluidin mit CS_2 und alkoholischem Kali (Busch Ber. 25, 2859). Weisse Blättchen oder flache Nadeln. Erweicht bei 230°, schmilzt bei 235°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und CS_2, leichter in $CHCl_3$ und siedendem Eisessig. Unlöslich in Alkalien und Säuren.

Diketotetrahydrochinazolin (Benzoylenharnstoff) $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\NH-CO\end{matrix}$. Durch Kochen von β-Aethoxy-δ-ketodihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\N=C.OC_2H_5\end{matrix}$ mit Salzsäure, beim Zusammenschmelzen von o-Amidobenzoësäure mit Harnstoff (Griess Ber. 2, 416); durch Zusammenschmelzen von o-Amidobenzamid mit Harnstoff oder aus o-Amidobenzamid und Chlorkohlensäureester und durch Einleiten von Cyangas in die alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure (Abt J. pr. (2) 39, 142/43), durch Oxydation von β-Ketotetrahydrochinazolin mit CrO_3 und Eisessig (Söderbaum, Widman Ber. 22, 2939) und durch Einwirkung von Säuren auf ureïdobenzoësaures Kalium $C_6H_4<\begin{matrix}CH-CO-NH_2\\COOK\end{matrix}$ (Hoogewerff, Dorp R. X, 4—12). Feine weisse Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt oberhalb 360°.

---

[1]) Die Isomerie der 3 letzten Verbindungen sind bisher nicht aufgeklärt.

Sublimirt in irisirenden Blättchen. Schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien.

Nitrobenzoylenharnstoff $C_6H_5(NO_2)N_2O_2$. Aus Benzoylenharnstoff durch rauchende HNO_3 (Griess). Honiggelbe Prismen.

Amidobenzoylenharnstoff $C_6H_5(NH_2)N_2O_2$. Durch Reduction der Nitroverbindung (Griess). Schwer lösliche Nadeln. Bildet mit Säuren schwer lösliche Salze.

α-Methyl-β-δ-diketotetrahydrochinazolin (Toluylenharnstoff)

$$CH_3.(^4)C_6H_3\begin{cases}(^1)CO-NH\\(_2)NH-CO\end{cases}.$$

Durch Zusammenschmelzen von m-Homoanthranilsäure oder o-Amido-p-tolylamid mit Harnstoff bei 180° (Niementowski J. pr. (2) 40, 21). Dünne Platten (aus Eisessig) oder feine Nadeln (aus Wasser). Färbt sich, langsam erhitzt, von 250° an, bei raschem Erhitzen bleibt es bis 300° unverändert. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, sehr schwer in $CHCl_3$, fast unlöslich in Benzol. Löst sich nicht in verdünnten Mineralsäuren, schwer in Alkalien.

α-Methylbenzoylenharnstoff $C_6H_4\begin{cases}CO-\!\!-\!\!-NH\\N(CH_3)-CO\end{cases}$. Aus Benzoylenharnstoff durch Alkali und Methyljodid und durch Zusammenschmelzen von o-Methylamidobenzamid mit Harnstoff (Abt J. pr. (2) 39, 148). Nadeln. Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 147°. Löslich in Alkalien.

γ-Methylbenzoylenharnstoff $C_6H_4\begin{cases}CO-N(CH_3)\\NH-CO\end{cases}$. Durch Schmelzen von o-Amidobenzmethylamid mit Harnstoff bei 200° (Abt J. pr. (2) 39, 147) und durch Oxydation von γ-Methylketol- und Methylthiotetrahydrochinazolin (Söderbaum Ber. 23, 2184/86). Feine weisse Nadeln oder farblose Prismen. Schmp. 234°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in siedendem Wasser.

α-γ-Dimethylbenzoylenharnstoff $C_6H_4\begin{cases}CO-\!\!-\!\!-N(CH_3)\\N(CH_3)-CO\end{cases}$. Aus Benzoylenharnstoff und aus α- und γ-Methylbenzoylenharnstoff durch Natrium und Methyljodid (Abt J. pr. (2) 39, 145, 148, 149). Schmp. 151°. Löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit HCl auf 160 bis 170° unverändert.

γ-Aethylbenzoylenharnstoff $C_6H_4\begin{cases}CO-N.C_2H_5\\NH-CO\end{cases}$. Durch Oxydation von Aethylthiotetrahydrochinazolin (Söderbaum Ber. 23, 2186). Kurze farblose Nadeln oder Prismen. Schmp. 195°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in siedendem Wasser.

Imidobenzoylenharnstoff $C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\NH-C=NH\end{cases}$. Durch mehrtägiges Erhitzen von β-Aethoxy-δ-ketodihydrochinazolin mit alkoholischem NH_3 im Rohr auf 100° (Griess Ber. 2, 416) und durch Einwirkung von Cyanamid auf Anthranilsäure (Griess Ber. 13, 977). Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Base.

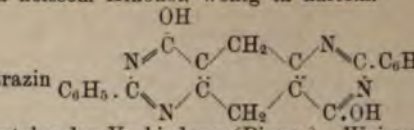
Methylimidobenzoylenharnstoff $C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\NH-C=NCH_3\end{cases}$. Aus β-Aethoxy-δ-ketodihydrochinazolin und wässerigem Methylamin bei 100° (Griess Ber. 13, 979). Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

α-Imido-α-methylbenzoylenharnstoff $C_6H_4\begin{cases}CO-\!\!-\!\!-NH\\N(CH_3)-C=NH\end{cases}$. Aus β-Imidobenzoylenharnstoff durch Methyljodid, Holzgeist und viel Alkali (Griess Ber. 13, 978). Nadeln. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Reagirt neutral. Schwer löslich in heissem Wasser, sehr schwer in Aether, ziemlich leicht in kochendem Alkohol.

Tetrahydrophenyloxyketochinazolin $\begin{matrix}CO-CH_2-C-C(OH)=N\\CH_2-CH_2-C-N=\!\!=C.C_6H_5\end{matrix}$ $= C_{14}H_{12}N_2O_2$.

Durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Succinylbernsteinsäure-

ester auf Benzamidin (Pinner Ber. 22, 2623). Feine Nadeln. Schmp. 272°. Sehr schwer löslich in heissem Alkohol, wenig in kaltem.

Dihydrodiphenyldioxyantetrazin  $= C_{22}H_{16}N_4O_2$.

Entsteht neben der vorstehenden Verbindung (Pinner). Weisser krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln, Essigsäure, Salzsäure etc., löslich in heisser Natronlauge.

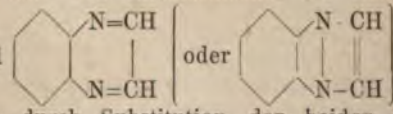
Den Chinazolinen ähnlich constituirt ist das schwefelhaltige Anhydrobenzolsulfon-o-amidobenzamid $C_6H_4\langle^{CO-NH}_{N=\dot{S}\,.\,OC_6H_5}$, welches aus Benzolsulfon-o-amidobenzamid erhalten worden ist.

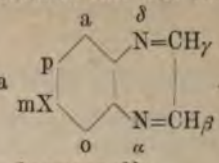
Die letztere Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf o-Amidobenzoësäureester und Erhitzen des Products mit Ammoniak auf 140°. Beim Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid, verdünnter Natronlauge oder beim Erhitzen auf 210° spaltet sie die Elemente des Wassers unter Ringschliessung ab. Condensationsproduct ist der oben genannte chinazolinähnliche Körper (Francke J. pr. (2) 44, 421).

Die Verbindung bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, schmilzt bei 145° und löst sich leicht in Alkohol und heissem Benzol, schwerer in Aether, $CHCl_3$ und Wasser.

Sie besitzt saure Eigenschaften, löst sich leicht in verdünnten Alkalien und bildet mit einem Aequivalent der Basen beständige Salze. In verdünnten Säuren ist sie unlöslich, beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt Zersetzung ein.

δ) Chinoxaline.

Die beiden Stickstoffatome der Chinoxaline nehmen im Condensationsring derselben zwei Parastellungen und zwar die dem Kohlenstoffkern benachbarten ein. Die Stammsubstanz der Reihe, das Chinoxalin, entspricht der Formel  oder . Derivate des Stickstoffrings werden durch Substitution der beiden Methenylgruppen desselben durch Kohlenwasserstoffreste, Halogene, Hydroxyl- und Carboxylgruppen gebildet. Additionell hinzutretende Wasserstoffatome verwandeln diese normalen Verbindungen in Di- und Tetrahydrochinoxaline. Die ersteren leiten sich von der Grundform $C_6H_4\langle^{NH-CH_2}_{N=\dot{C}H}$, die letzteren vom Tetrahydrochinoxalin $C_6H_4\langle^{NH-CH_2}_{NH-\dot{C}H_2}$ ab. Die Imidgruppen dieser Verbindungen sind durch

Kohlenwasserstoff-, Säurereste und Nitrosogruppen substituirbar. Die Bezeichnung der Substituenten geschieht nach dem Schema 

.

Chinoxaline werden nach folgenden Methoden dargestellt:

1. Durch Reduction solcher Derivate des o-Nitranilins und seiner Homologen, in welchen die Amidogruppe durch einen Rest $CR_2.COR$ substituirt ist. Von derartigen Verbindungen sind o-Nitro-phenyl und -tolylglycin $NO_2.C_6H_4.NH.CH_2.COOH$, $NO_2.C_7H_6.NH.CH_2.COOH$; o-Nitrotolylalanin $NO_2.C_7H_6.NH.CH(CH_3).COOH$; Phenacyl-m-nitro-p-toluidin $NO_2.C_7H_6.NH.CH_2.CO.C_6H_5$; o-Nitroxanilsäure $NO_2.C_6H_4.NH.CO.COOH$ und m-Nitro-p-tolyloxaminsäure $NO_2.C_7H_6.NH.CO.COOH$ in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Als Reductionsproducte werden Oxychinoxaline erhalten.

o-Nitrophenylglycin bildet z. B. Dihydrooxychinoxalin $C_6H_4\langle^{NO_2}_{NH.CH_2.COOH} + 3H_2 = C_6H_4\langle^{N=C.OH}_{NH-CH_2} + 3H_2O$. Phenacyl-m-nitro-p-toluidin liefert die Verbindung $C_7H_6\langle^{N=C.C_6H_5}_{NH-CH_2}$, m-Nitro-p-tolyloxaminsäure geht in Dioxytoluchinoxalin $C_7H_6\langle^{N=C.OH}_{N=C.OH}$ über. — Von den aus den 4 ersten Verbindungen erhaltenen hydrirten Chinoxalinen sind $C_6H_4\langle^{N=C.OH}_{NH-CH_2}$ und $C_7H_6\langle^{N=C.OH}_{NH-CH(CH_3)}$ relativ beständig, $C_7H_6\langle^{N=C.OH}_{NH-CH_2}$ kann nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln in reinem Zustand erhalten werden. Die Verbindung $C_7H_6\langle^{N=C.C_6H_5}_{NH-CH_2}$ oxydirt sich schon an der Luft; an ihrer Stelle entsteht daher stets der normale Körper $C_7H_6\langle^{N=C.C_6H_5}_{N=CH}$, ebenso bildet sich aus o-Nitrotolylglycin meist direct Oxytoluchinoxalin $C_7H_6\langle^{N=C.OH}_{N=CH}$.

Die Reduction wird in üblicher Weise mit Sn und HCl ausgeführt (Hinsberg Ann. 237, 348; 248, 71, Ber. 25, 2416; Plöchl Ber. 19, 6; Aschan Ber. 18, 2393; Lellmann, Donner Ber. 23, 167).

2. Durch Einwirkung von Glyoxal, α-Ketoaldehyden wie Methylglyoxal $CH_3.CO.CHO$ und von α-Diketonen wie Diacetyl $CH_3.CO.CO.CH_3$ und Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ auf aromatische o-Diamine. Als Reactionsproducte entstehen sauerstofffreie Chinoxalinbasen. Die Umsetzung entspricht der allgemeinen Formel: $R\langle^{NH_2}_{NH_2} + \begin{matrix}CO.R'\\CO.R'\end{matrix} = R''\langle^{N=C.R'}_{N=C.R'} + 2H_2O$.

Aus Glyoxal und Phenylendiamin wird so die Stammsubstanz der Gruppe, das Chinoxalin $C_6H_4\langle^{N=CH}_{N=CH}$, aus Methylglyoxal und Toluylen-

diamin Methyltoluchinoxalin $C_7H_6\langle^{N=CH}_{N=C.CH_3}$ und aus Toluylendiamin und Benzil Diphenyltoluchinoxalin $C_7H_6\langle^{N=C.C_6H_5}_{N=C.C_6H_5}$ gewonnen.

Die Reaction vollzieht sich meist leicht und glatt, wenn die wässerigen oder alkoholischen Lösungen des Diketons und des Diamins oder seiner Salze kurze Zeit mit einander erwärmt werden. Aus den Reactionslösungen scheidet sich das meist nach wenigen Minuten gebildete Chinoxalin entweder direct oder auf Alkalizusatz ab (Hinsberg Ann. 237, 328).

Wie Methylglyoxal reagirt auch α-Isonitrosoaceton $CH_3.CO.CH=N.OH$, unter Bildung von monomethylirten Chinoxalinen.

Den symmetrisch substituirten Diketonen schliesst sich Dioxyweinsäure $COOH.CO.CO.COOH$ an, welche beim Erwärmen der wässerigen Lösung ihres Natriumsalzes mit Toluylendiamin Toluchinoxalindicarbonsäure $C_7H_6\langle^{N=C.COOH}_{N=C.COOH}$ bildet (Pechmann Ber. 20, 2544; Hinsberg Ann. 237, 353).

3. In ähnlicher Weise reagiren aliphatische α-Diamine mit Phenanthrenchinon und Brenzcatechin. Phenanthrenchinon vereinigt sich mit Aethylendiamin und Propylendiamin unter Wasseraustritt zu den Verbindungen $C_6H_4-C-N=CH_2$ und $C_6H_4-C-N=C.CH_3$, wenn die Eisessiglösung der Componenten kurze Zeit erwärmt wird. Die Vereinigung von Brenzcatechin mit Aethylen- und Propylendiamin geht weit schwieriger vor sich. Sie findet beim anhaltenden (7—30 Stunden) Erhitzen der Componenten in Druckröhren auf 160—200° statt (Merz, Ris Ber. 20, 1190; 21, 382).

Als Producte der Umsetzung entstehen Tetrahydrochinoxalin und Tetrahydromethylchinoxalin, von denen das erstere in folgender Weise gebildet wird: $C_6H_4\langle^{OH}_{OH} + \begin{matrix}NH_2-CH_2\\NH_2-CH_2\end{matrix} = C_6H_4\langle^{NH-CH_2}_{NH-CH_2} + 2H_2O$.

4. Ketonalkohole wie Benzoïn $C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$ und Furoin $C_4H_3O.CH(OH).CO.C_4H_3O$ wirken auf aromatische o-Diamine unter Bildung von Dihydrochinoxalinen oder der entsprechenden durch gleichzeitige Oxydation entstehenden normalen Chinoxaline. Die Umsetzung vollzieht sich beim directen Erhitzen der Componenten auf 160—200° und wird, um den oxydirenden Einfluss der Luft auszuschliessen, zweckmässig im geschlossenen Rohr ausgeführt. Aus den nicht substituirten o-Diaminen scheinen nur ausnahmsweise Dihydrochinoxaline gebildet zu werden. Als Hauptproduct ist der Hydrokörper (neben der normalen Verbindung) nur aus o-Phenylendiamin und Benzoïn erhalten worden, entsprechend der Gleichung: $C_6H_4\langle^{NH_2}_{NH_2} + \begin{matrix}CH(OH).C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\langle^{NH-CH.C_6H_5}_{N=C.C_6H_5} + 2H_2O$ (O. Fischer Ber. 24, 720).

Aus Furoin und aromatischen o-Diaminen bilden sich dagegen selbst

---

[1]) Die Verbindung ist als $\begin{matrix}C_6H_4-C=N-CH_2\\C_6H_4-C=N-CH_2\end{matrix}$ aufgefasst worden, die analoge Umsetzung mit Propylendiamin spricht indess für die obige Formel.

in einer Kohlensäureatmosphäre nur normale Verbindungen

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH(OH).C_4H_3O\\CO.C_4H_3O\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}N=C.C_4H_3O\\N=C.C_4H_3O\end{matrix} + H_2 + 2H_2O.$$

o-Diamine, in welchen eine Amidogruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest substituirt ist, wie $C_6H_4\begin{matrix}NHCH_3\\NH_2\end{matrix}$ condensiren sich mit Ketonalkoholen unter gleichen Bedingungen zu substituirten Dihydrochinoxalinen. Beispielsweise vereinigt sich o-Amidoditolylamin mit Benzoïn zu β-γ-δ-Diphenyldihydrotoluchinoxalin.

$$C_7H_6\begin{matrix}NH.C_7H_7\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH(OH).C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{matrix} = C_7H_6\begin{matrix}N(C_7H_7)-CHC_6H_5\\N=\!=\!=C.C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O$$

(Ber. 24, 721). Spontane Oxydation der Verbindungen (zu Azoniumbasen) ist selten.

In ähnlicher Weise verbindet sich Traubenzucker mit o-Phenylendiamin. Die Reaction vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung, verläuft aber ziemlich langsam. Als Reactionsproduct entsteht neben verschiedenen anderen Verbindungen das sogenannte Anhydrogluco-o-diamidobenzol, das sich nach der Gleichung bildet:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + C_6H_6O_6 = C_6H_4\begin{matrix}N=CH\\N=C.(CH(OH))_2.CH_2.OH\end{matrix} + 2H_2O + H_2$$

(Griess, Harrow Ber. 20, 281, 2205).

Analoge Verbindungen erhält man aus o-Phenylendiamin und m-p-Toluylendiamin einerseits und Glucoson (mit der Gruppe CO.CHO) andererseits (E. Fischer Ber. 22, 92).

5. α-Ketonsäuren und Oxalsäure verbinden sich mit o-Diaminen ebenfalls unter Austritt von 2 Molecülen Wasser und Bildung von hydroxylirten Chinoxalinen. Von α-Ketonsäuren sind Brenztraubensäure und Oxalessigester in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden. (Glyoxylsäure CHO.COOH führt nicht zu Chinoxalinderivaten.)

Die Umsetzungen vollziehen sich sehr leicht beim kurzen Erwärmen wässeriger Lösungen der Säuren mit den Lösungen der o-Diamine oder ihrer Salze.

Aus Brenztraubensäure werden methylirte Oxychinoxaline im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_6\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CO.CH_3\\CO.OH\end{matrix} = C_7H_6\begin{matrix}N=C.CH_3\\N=C.OH\end{matrix} + 2H_2O$$

gewonnen. Phenylglyoxylsäure $C_6H_5.CO.COOH$ führt in analoger Weise zu phenylirten Oxychinoxalinen (Hinsberg Ann. 237, 347—52).

Mit substituirten o-Diaminen reagirt Brenztraubensäure schon in der Kälte unter Bildung methylirter Ketodihydrochinoxaline, z. B.:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH.C_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}CO.CH_3\\COOH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}N=\!=\!=C.CH_3\\N(C_6H_5)-CO\end{matrix} + 2H_2O$$

(Kehrmann, Messinger Ber. 24, 1628).

Mesoxalsäure COOH.CO.COOH und o-Diamine vereinigen sich in ganz gleicher Weise zu Oxychinoxalincarbonsäuren z. B. $C_6H_4\begin{matrix}N=C.OH\\N=C.COOH\end{matrix}$ (Kühling Ber. 24, 2368).

Oxalessigester bildet Oxychinoxalinessigester, z. B.:

$$C_7H_6\begin{matrix}N=C(OH)\\ N=\dot{C}\,.\,CH_2\,.\,CO_2C_2H_5\end{matrix}$$ (Hinsberg Ber. 25, 605).

Oxalsäure reagirt weniger leicht mit o-Diaminen. Die Umsetzung findet beim Erhitzen der oxalsauren Salze der Basen auf 160° oder durch Zusammenschmelzen der Componenten bei 140—160° statt (Hinsberg Ann. 237, 348). Als Producte werden Dioxychinoxaline erhalten, z. B.: $C_7H_6\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COOH\\ \dot{C}OOH\end{matrix} = C_7H_6\begin{matrix}N=C\,.\,OH\\ N=\dot{C}\,.\,OH\end{matrix} + 2H_2O$. Dieselben Verbindungen erhält man beim mehrstündigen Kochen der wässerigen Lösung von Parabansäure mit den salzsauren Salzen der o-Diamine (Kühling Ber. 24, 3031).

$$C_7H_6\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CO-NH\\ \dot{C}O-NH\end{matrix}CO = C_7H_6\begin{matrix}N=C\,.\,OH\\ N=\dot{C}\,.\,OH\end{matrix} + NH_2\,.\,CO\,.\,NH_2.$$

Wie α-Ketonsäuren reagirt auch Alloxan auf (basische) o-Diamine. Die Reaction vollzieht sich in wässeriger Lösung und geht unter gleichzeitiger Aufspaltung des Alloxanrings vor sich. Der letztere verwandelt sich hierbei in Alloxansäure, mit der die Umsetzung in folgender Weise erfolgt:

$$C_7H_6\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CO\,.\,CO\,.\,NH\,.\,CONH_2\\ \dot{C}OOH\end{matrix} = C_7H_6\begin{matrix}N=C\,.\,CO\,.\,NH\,.\,CONH_2\\ N=\dot{C}\,.\,OH\end{matrix} + 2H_2O.$$

Das entstehende Ureïd geht beim Kochen mit Kalilauge in Oxytoluchinoxalincarbonsäure über.

6. In ganz ähnlicher Weise, wie die Verbindungen, welche zwei Carbonylgruppen in α-Stellung enthalten, reagiren auch die meisten derjenigen Körper, welche durch die Gruppe —CHCl.CO— charakterisirt sind, in denen also ein Halogenatom die α-Stellung zu einer Carbonylgruppe einnimmt. Derartige Substanzen sind z. B. Chloraceton $CH_3\,.\,CO\,.\,CH_2Cl$, Bromacetophenon $C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2Br$, Chloressigester $CH_2Cl\,.\,CO_2\,.\,C_2H_5$, α-Chlorpropionsäureester $CH_3\,.\,CHCl\,.\,CO_2C_2H_5$, etc.

Die halogensubstituirten Ketone vereinigen sich mit den o-Diaminen beim Erwärmen ihrer wässerigen oder alkoholischen Lösungen. Die Reaction verläuft stets unter gleichzeitiger spontaner Oxydation; als Producte werden daher statt der erwarteten Dihydroverbindungen normale Chinoxaline erhalten. So entsteht aus Chloraceton und Toluylendiamin Methyltoluchinoxalin nach der Gleichung:

$$C_7H_6\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2Cl\\ \dot{C}O\,.\,CH_3\end{matrix} = C_7H_6\begin{matrix}N=CH\\ N=\dot{C}\,.\,CH_3\end{matrix} + H_2O + HCl + H_2.$$

Die halogensubstituirten Fettsäureester reagiren mit den Diaminen beim directen mehrstündigen Erwärmen der Componenten auf dem Wasserbade. Als Producte der Umsetzung entstehen Oxydihydrochinoxaline. Chloressigester und Toluylendiamin setzen sich in folgender Weise um:

$$3C_7H_6\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + 2\begin{matrix}CH_2Cl\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{matrix} = 2C_7H_6\begin{matrix}NH-CH_2\\ N-\dot{C}\,.\,OH\end{matrix} + C_7H_6N_2H_4\,.\,2HCl + 2C_2H_5OH.$$

In gleicher Weise entsteht aus α-Chlorpropionsäureester und Toluylen-

diamin Oxymethyldihydrotoluchinoxalin $C_7H_6\langle^{NH-CH.CH_3}_{N=\dot{C}.OH}$, aus α-Brom-isobuttersäureester Oxydimethyldihydrotoluchinoxalin $C_7H_6\langle^{NH-C(CH_3)_2}_{N=C.OH}$ (Hinsberg Ann. 237, 359; 248, 71).

Von diesen drei Verbindungen ist Oxydihydrotoluchinoxalin $C_7H_6\langle^{NH-CH_2}_{N=\dot{C}.OH}$ wenig beständig und verwandelt sich schon durch den oxydirenden Einfluss der Luft in Oxytoluchinoxalin $C_7H_6\langle^{N=CH}_{N=\dot{C}.OH}$, die monomethylirte Verbindung wird (wenigstens in reinem Zustande) nicht durch den Luftsauerstoff, wohl aber durch Jod oder Silbernitrat zu Oxymethyltoluchinoxalin oxydirt; aus dem dimethylirten Körper konnte kein normales Chinoxalin erhalten werden (Hinsberg Ber. 25, 2418).

Chloracetessigester $CH_3.CO.CHCl.CO_2C_2H_5$ bildet mit o-Diaminen kein Chinoxalin (Hinsberg Ber. 25, 606).

7. Wird Cyangas in eine concentrirte alkoholische Lösung von o-Phenylen- oder m-p-Toluylendiamin eingeleitet, so entstehen die Diimidoverbindungen $C_6H_4\langle^{NH-C=NH}_{NH-\dot{C}=NH}$ und $C_7H_6\langle^{NH-C=NH}_{NH-\dot{C}=NH}$, für welche vielleicht auch die tautomeren Formeln

$$C_6H_4\langle^{N=C.NH_2}_{N=\dot{C}.NH_2} \text{ und } C_7H_6\langle^{N=C.NH_2}_{N=\dot{C}.NH_2}$$

in Frage kommen (Bladin Ber. 18, 672). Die Verbindungen tauschen beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° einen Ammoniakrest gegen Hydroxyl aus und gehen in $C_6H_4\langle^{NH-C=NH}_{N=\dot{C}.OH}$ ev. $C_7H_6\langle^{NH-C=NH}_{N=\dot{C}.OH}$ über; beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° wird auch der zweite Ammoniakrest durch Hydroxyl ersetzt und es entstehen Dioxychinoxaline wie $C_6H_4\langle^{N=C.OH}_{N=\dot{C}.OH}$.

8. Die normalen Chinoxaline können bei der Einwirkung von Natrium auf ihre alkoholische Lösung in Hydroverbindungen übergeführt werden. Meist werden direct 4 Wasserstoffatome addirt, wodurch Chinoxalin z. B. sich in Tetrahydrochinoxalin $C_6H_4\langle^{NH-CH_2}_{NH-\dot{C}H_2}$ verwandelt.

Umgekehrt können viele hydrirte Chinoxaline in normale Verbindungen übergehen. Diese Oxydation vollzieht sich zuweilen schon durch den Sauerstoff der Luft. Beständigere Körper werden der Einwirkung von alkalischem Ferricyankalium unterworfen.

Die Chinoxaline sind mit wenigen Ausnahmen feste krystallinische, meist farblose oder wenig gefärbte Körper. Die niederen Glieder sieden unzersetzt. Die Verbindungen sind durch ihre Beständigkeit gegen Oxy-

dationsmittel ausgezeichnet. Alkalische Reductionsmittel wirken hydrirend, saure zerstören den Chinoxalinkern unter starker Verharzung und Ausscheidung von o-Diaminen. — Die normalen Verbindungen wie $C_6H_4\langle^{N=CH}_{N=CH}$, $C_7H_6\langle^{N=C.CH_3}_{N=C.CH_3}$ etc. besitzen basischen Charakter. Die im Chinoxalinkern nicht oder durch aliphatische Kohlenwasserstoffreste substituirten Körper bilden mit den Mineralsäuren beständige krystallinische Salze, welche nur beim Kochen mit Wasser geringe Zersetzung erleiden. Der Eintritt aromatischer Substituenten in das Chinoxalin setzt den basischen Charakter der Verbindungen stark herab; Diphenyltoluchinoxalin $C_7H_6\langle^{N=C.C_6H_5}_{N=C.C_6H_5}$ z. B. löst sich nur noch in concentrirten Mineralsäuren und wird aus diesen Lösungen beim Verdünnen mit Wasser ausgefällt.

Die Substituenten des Benzolkerns verleihen den Chinoxalinen die ihrem chemischen Charakter entsprechenden Eigenschaften, ohne das typische Verhalten der Basen wesentlich zu modificiren. So zeigt die Verbindung $OH.C_6H_3\langle^{N=CH}_{N=CH}$ die ausgesprochen basischen Eigenschaften des Chinoxalins, verhält sich aber zugleich wie ein Phenol. Ebenso bewahren die Verbindungen $OH.C_6H_3\langle^{N=C.C_6H_5}_{N=C.C_6H_5}$ und $COOH.C_6H_3\langle^{N=C.C_6H_5}_{N=C.C_6H_5}$ in ihrer Löslichkeit in Alkalien beziehungsweise kohlensauren Alkalien, den durch die Substituenten bedingten phenol- resp. säureartigen Charakter, schliessen sich aber anderseits in ihrer Löslichkeit in concentrirten Mineralsäuren und der Eigenschaft aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt zu werden, ganz dem Verhalten des oben erwähnten Diphenyltoluchinoxalins an.

Die meisten der normalen Chinoxaline sind in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem.

Auffallend ist die geringe Erhöhung der Basicität durch eintretende Amidogruppen.

Additionell hinzutretende Wasserstoffatome hydriren, wie erwähnt, den Condensationsring. Die entstehenden Hydroproducte sind im Gegensatz zu den farblosen normalen Chinoxalinen gelb gefärbt. Fluorescenz ist bei den Lösungen der Tetrahydroproducte bisher nicht beobachtet worden, dagegen zeigen sämmtliche Dihydrochinoxaline (bekannt sind vorzugsweise Derivate der Form $R''\langle^{NR'-CHR}_{N=CR}$, in welchen R' einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet) in ihren Lösungen lebhaft gelbgrüne Fluorescenz. Ihre mit Mineralsäuren gebildeten Salze zeichnen sich durch intensive, meist tiefrothe Färbungen aus.

Eine auffallende Zunahme der Basicität gegenüber den normalen Chinoxalinen ist bei den Hydroproducten nicht zu bemerken. — Freie Imidgruppen im Condensationskern werden beim Kochen mit Essigsäureanhydrid

durch den Acetylrest, bei der Einwirkung von salpetriger Säure durch die Nitrosogruppe und beim Erhitzen mit Jodmethyl durch Methyl ersetzt. Die bei letzterer Reaction entstehenden tertiären Verbindungen können sich mit einem weiteren Molecül CH_3J additionell zu quaternären Ammoniumjodiden vereinigen, welche durch Kalilauge nicht verändert werden, bei der Einwirkung von Silberoxyd aber das Jodatom gegen die Hydroxylgruppe austauschen unter Bildung von stark alkalisch reagirenden Ammoniumbasen, wie $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\,.\,OH-CH_2\\N(CH_3)\text{———}CH_2\end{cases}$.

Die im Condensationskern nicht (durch Kohlenwasserstoffreste) substituirten hydrirten Chinoxaline werden bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln in normale Verbindungen verwandelt. Die in den Imidgruppen substituirten bilden Azoniumbasen. So entsteht aus Phenyldifuryldihydronaphtochinoxalin $C_{10}H_6\begin{cases}N\text{=======}C\,.\,C_4H_3O\\N(C_6H_5)-CH\,.\,C_4H_3O\end{cases}$ die Base $C_{10}H_6\begin{cases}N=C\,.\,C_4H_3O\\N=C\,.\,C_4H_3O\\HO\quad\quad C_6H_5\end{cases}$.

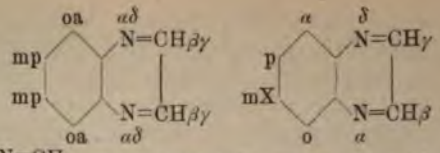
Die nicht substituirten hydroxylirten Verbindungen wie $C_7H_6\begin{cases}N=C\,.\,CH_3\\N=C\,.\,OH\end{cases}$ werden vermuthlich sämmtlich auch im Sinne der tautomeren Ketoformen, wie $C_7H_6\begin{cases}N=C\,.\,CH_3\\NH-CO\end{cases}$ reagiren können. Doch ist eine sichere Entscheidung über diese Frage aus dem vorliegenden Material zur Zeit nicht zu treffen. Die Verbindungen vereinigen (soweit sie nur eine Hydroxylgruppe enthalten) den Charakter eines Phenols mit dem einer Base. Die mit Mineralsäuren gebildeten Salze werden (meist) durch Wasser, die Alkalisalze durch Kohlensäure zersetzt.

Verbindungen, wie $C_6H_4\begin{cases}N\text{=======}C\,.\,CH_3\\N(CH_3)-CO\end{cases}$ besitzen keine sauren Eigenschaften, in ihrem basischen Verhalten schliessen sie sich vollständig den Eigenschaften der entsprechenden Chinoxalinbasen an.

Den dihydroxylirten Verbindungen wie $C_7H_6\begin{cases}N=C\,.\,OH\\N=C\,.\,OH\end{cases}$ fehlen die basischen Eigenschaften. Sie verbinden sich auch mit concentrirten Mineralsäuren nicht mehr; Basen gegenüber zeigen sie das Verhalten schwacher Säuren.

Phosphorpentachlorid wirkt auf hydroxylirte Chinoxaline unter Bildung von Chlorchinoxalinen wie $C_7H_6\begin{cases}N=CH\\N=CCl\end{cases}$. Die eingetretenen Chloratome sind sehr reactionsfähig, und können gegen Aether- und Amidoreste ausgetauscht werden.

Die carboxylirten Chinoxaline besitzen einerseits den chemischen Charakter deutlicher Säuren und bilden andererseits mit concentrirten Mineralsäuren Salze. Die Carboxylgruppen werden beim Erhitzen abgespalten.

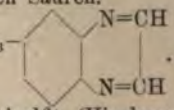


Chinoxalin $C_6H_4<\begin{matrix}N=CH\\N=\dot{C}H\end{matrix}$. Durch Einwirkung von Glyoxalnatriumbisulfit auf o Phenylendiamin (Hinsberg Ann. 237, 334) und durch Behandeln von Tetrahydrochinoxalin mit alkalischem Ferricyankalium (Merz, Ris Ber. 20, 1194). Krystalle. Schmp. 27°. Siedepunkt 220—223° (H.), 225—226° (M., R.). Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in heissem Wasser, unlöslich in Alkali.

m-(=p)-Amidochinoxalin $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}N=CH\\N=\dot{C}H\end{matrix}$. Aus α-Triamidobenzol und Glyoxalnatriumbisulfit (Hinsberg Ann. 237, 345). Gelbe Nädelchen (aus Aether). Schmp. 158—159°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Aether und Benzol. Sublimirt fast unzersetzt.

m-(=p)-Oxychinoxalin $C_6H_3(OH)<\begin{matrix}N=CH\\N=\dot{C}H\end{matrix}$. Aus Oxy-o-phenylendiamin (1, 2, 4) und Glyoxalbisulfit (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 492). Gelbliche Nädelchen. Schmp. 245°. Sublimirt. Wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol, weit leichter in Alkohol, Aether und heissem Wasser.

m-(=p)-Aethoxychinoxalin $C_2H_5O.C_6H_3<\begin{matrix}N=CH\\N=\dot{C}H\end{matrix}$. Aus Aethoxyphenylendiamin (N:N:O = 1:2:4) und Glyoxalbisulfit (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 492). Weisse feine Nadeln. Schmp. 81°. Sublimirt fast unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether. Löslich in verdünnten Säuren.

m-Toluchinoxalin $C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}N=CH\\N=\dot{C}H\end{matrix}$ =  . Aus m-p-Toluylendiamin (N : N : CH_3 = 1 : 2 : 4) und Glyoxalbisulfit (Hinsberg Ann. 237, 336). Flüssig. Siedep. 245°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Methyltoluchinoxalin $C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}N=CH\\N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Durch Einwirkung von Chloraceton auf die wässerige Lösung von m-p-Toluylendiamin (Hinsberg Ann. 237, 368) oder von Isonitrosoaceton oder Methylglyoxal auf m-p-Toluylendiamin (Pechmann Ber. 20, 2544). Krystalle. Schmp. 54°. Sdp. 267—269°. Mischt sich mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Wasser.

Methylphenanthrochinoxalin $C_{14}H_6<\begin{matrix}N=CH\\N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. Beim Vereinigen heisser wässerig-alkoholischer Lösungen von Phenanthrenchinon und Propylendiamin (Strache Ber. 21, 2362). Weisse biegsame Nadeln. Schmp. 127—128°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

β-γ-Dimethyl-m-p-diamidochinoxalin $(NH_2)_2.C_6H_2<\begin{matrix}N=C.CH_3\\N=C.CH_3\end{matrix}$. Durch Einwirkung von Diacetyl auf die wässerige Lösung von 1, 2, 4, 5, Tetramidobenzol (Nietzki Müller Ber. 22, 443). Lange orangegelbe Nadeln (aus Wasser) oder (+ C_2H_5OH) gelbe Blätter (aus Alkohol). Sublimirt bei 130—140° unter theilweiser Zersetzung ohne zu schmelzen. Mit Essigsäureanhydrid entsteht die Verbindung $C_{14}H_{16}N_4O_2$.

Acetylderivat $\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3.C\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!\!>C_6H_3<\begin{matrix}N=C.CH_3\\N=\dot{C}.CH_3\end{matrix}$ = $C_{14}H_{16}N_4O_2$. Aus Dimethyldiamidochinoxalin und Essigsäureanhydrid (ibid.). Nadeln. Löslich in Alkohol.

-γ-Dimethyl-o-a-diäthoxychinoxalin $(C_2H_5O)_2C_6H_2<\begin{matrix}N=C.CH_3\\N=C.CH_3\end{matrix}$. Aus α-Diamidodiäthylhydrochinon und Diacetyl (Nietzki, Rechberg Ber. 23, 1212). Lange gelbe Nadeln. Schmp. 127°. Löslich in heissem Wasser.

-γ-Dimethylchinoxalincarbonsäure $COOH.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.CH_3\\N=C.CH_3\end{matrix}$. Aus m-p-Diamidobenzoësäure und Diacetyl (Zehra Ber. 23, 3629). Gelbliche Nadeln. Schmp. 257—260°. Löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol.

-γ-Dimethyltoluchinoxalin $C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}N=C.CH_3\\N=C.CH_3\end{matrix}$. Aus m-p-Toluylendiamin und Diacetyl (Pechmann Ber. 21, 1414). Krystalle. Schmp. 91°. Sdp. 270—271°. Leicht löslich.

-γ-Dimethylapionchinoxalin $C_9H_5O_4<\begin{matrix}N=C.CH_3\\N=C.CH_3\end{matrix}$. Aus Diamidoapion und Diacetyl (Ciamician, Silber Ber. 23, 2291). Lange gelbe Nadeln. Schmp. 176°. Wenig löslich in siedendem Wasser.

-γ-Tetramethyldichinoxalin:

$$\begin{matrix}CH_3.C=N\\CH_3.C=N\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}N=C.CH_3\\N=C.CH_3\end{matrix}\quad (N:N:N:N=1:2:3:4).$$

Beim Erwärmen von H_2SO_4-Tetramidobenzol mit Diacetyl (Nietzki, Schmidt Ber. 22, 1649). Feine gelbe Nadeln. Schmp. 318°.

-γ-Tetramethyldichinoxalin $C_6H_2\left(<\begin{matrix}N=C.CH_3\\N=C.CH_3\end{matrix}\right)_2$ (N:N:N:N = 1:2:4:5). Aus s-Tetramidobenzol und Diacetyl (Nietzki, Müller Ber. 22, 444). Blättchen. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt in Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Eisessig und heissem Anilin.

-Phenyl-m-toluchinoxalin $C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}N=CH\\N=C.C_6H_5\end{matrix}$. Entsteht neben dem Isomeren aus m-p-Toluylendiamin und Bromacetophenon und durch Reduction von Phenacyl-m-nitro-p-toluidin (Lellmann, Donner Ber. 23, 166—170). Weisse Nadeln. Schmp. 79°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und concentrirten Mineralsäuren, schwer in Wasser.

-Phenyl-m-toluchinoxalin $C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=CH\end{matrix}$. Aus m-p-Toluylendiamin und Chlor- oder Bromacetophenon (Hinsberg Ann. 237, 370, Lellmann, Donner Ber. 23, 166). Farblose Nädelchen. Schmp. 135° (H.), 136° (L., D.). Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol etc., fast unlöslich in Wasser.

-γ-Diphenylchinoxalin s. Ber. 24, 720.

-γ-Diphenyl-m-p-diamidochinoxalin $(NH_2)_2.C_6H_2<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=C.C_6H_5\end{matrix}$ (N:N:N:N = 1:2:4:5). Entsteht neben Tetraphenyldichinoxalin beim Erwärmen von Tetramidobenzol mit alkoholischem Benzil (Nietzki, Müller Ber. 22, 445). Gelbe Blättchen. Schmp. 245°. Löslich in verdünntem Alkohol.

-γ-Diphenyl-m-oxychinoxalin $C_6H_3(OH)<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=C.C_6H_5\end{matrix}$. Aus der Aethoxyverbindung durch concentrirte HCl bei 160—180° (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 495). Gelbliche Prismen. Schmp. 251°. Sublimirt in feinen Nädelchen. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

-γ-Diphenyl-m-äthoxychinoxalin $C_6H_3(OC_2H_5)<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=C.C_6H_5\end{matrix}$. Durch Erhitzen alkoholischer Lösungen von p-Aethoxyphenylendiamin und Benzil (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 494). Feine, gelbliche, glänzende Nadeln. Schmp. 150°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in Wasser.

-γ-Diphenyl-o-a-diäthoxychinoxalin $C_6H_2(OC_2H_5)_2<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=C.C_6H_5\end{matrix}$. Aus α-Diamidodiäthylhydrochinon und Benzil (Nietzki, Rechberg Ber. 23, 1212). Gelbe glänzende Nadeln. Schmp. 163°. Löslich in heissem Alkohol.

β-γ-Diphenylchinoxalin-m-(p)-carbonsäure $COOH.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus Benzil und m-p-Diamidobenzoësäure (Zehra Ber. 23, 3627). Gelbliche Platten oder Nadeln. Schmp 288°. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Aethylester $C_2H_5O.CO.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus der Säure durch Alkohol und Salzsäure (Zehra Ber. 23, 3628). Weisse Nadeln. Schmp. 151°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol.

Tetraphenyldichinoxalin $C_6H_2\left(<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}\right)_2$ (N:N:N:N=1:2:4:5). Beim Erwärmen einer verdünnt alkoholischen Lösung von Tetramidobenzol und Benzil (Nietzki, Müller Ber. 22, 445). Nadeln. Schmp. 289°. Mit blauer Farbe in H_2SO_4 löslich.

β-γ-Tetraphenylmethoxydichinoxalin $C_6H(OCH_3)\left(<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}\right)_2$. Aus Tetramidoanisol und Benzil (Nietzki, Kurtenacker Ber. 25, 283). Kleine orangegelbe Nadeln. Schmp. 242°. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Alkohol.

β-γ-Diphenyltoluchinoxalin $C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus m-p-Toluylendiamin und Benzil in Alkohol (Hinsberg Ann. 237, 340). Glänzende Blättchen. Schmp. 111°. Destillirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

β-γ-Diphenylbromtoluchinoxalin $C_6H_2Br(CH_3)<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus Bromtoluylendiamin und Benzil (Hartmann Ber. 23, 1050). Weisse Nadeln. Schmp. 153 bis 154°. Löslich in Alkohol.

β-γ-Tetraphenyl-o-toluchinoxalin $CH_3.({}^1)C_6H_3<\begin{matrix}({}^5)N=C.C_6H_5\\({}^4)N=\dot{C}.C_6H_5\\({}^3)N=C.C_6H_5\\({}^2)N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus 1, 2, 3, 4 Tetramidotoluol und Benzol in alkoholischer Lösung (Nietzki, Rösel Ber. 23, 3218). Feine gelbe Nadeln. Schmp. 222—225°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, in concentrirter H_2SO_4 mit rother Farbe löslich.

β-γ-Diphenylisobutylchinoxalin $C_4H_9.({}^1)C_6H_3<\begin{matrix}({}^2)N=C.C_6H_5\\({}^3)N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus 1, 2, 3 Diamidoisobutylbenzol und Benzil (Gelzer Ber. 21, 2952). Kleine gelbe Prismen. Schmp. 96°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

β-γ-Diphenylisobutylchinoxalin $C_4H_9.({}^1)C_6H_3<\begin{matrix}({}^3)N=C.C_6H_5\\({}^4)N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus Diamidoisobutylbenzol (1, 3, 4) und Benzil (Gelzer Ber. 20, 3257). Feine Nädelchen. Schmp. 144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, CS_2 und Benzol.

β-γ-Diphenylisobutylbromchinoxalin $C_4H_9.({}^1)C_6H_2({}^3)Br<\begin{matrix}({}^4)N=C.C_6H_5\\({}^5)N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus Bromdiamidoisobutylbenzol und Benzil (Gelzer Ber. 21, 2956). Nädelchen. Schmp. 172—172°. Löslich in Alkohol.

β-γ-Diphenylnaphtochinoxalin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus HCl-*α-β*-Naphtylendiamin und Benzil (Lawson Ber. 18, 2426). Hellbraune Blättchen. Schmp. 14[illegible]47°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-γ-Tetraphenyl-diphenchinoxalin $\begin{matrix}C_6H_5.C=N\\C_6H_5.\dot{C}=N\end{matrix}>({}^4)C_6H_3({}^1).({}^1)C_6H_3<\begin{matrix}({}^4)N=C.C_6H_5\\({}^3)N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. Aus Benzil und Tetramidodiphenyl in Eisessig (Brunner, Witt Ber. 20, 10[illegible]26). Krystalle. Schmilzt nicht bei 270°, verkohlt bei höherer Temperatur. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Phenol.

β-γ-**Diphenylapionchinoxalin** $C_9H_8O_4{<}\begin{matrix}N{=}C.C_6H_5\\N{=}C.C_6H_5\end{matrix}$. Aus Diamidoapion und Benzil (Ciamician, Silber Ber. 23, 2291). Gelbe Nadeln. Schmp. 222°. Löslich in Alkohol und siedendem Eisessig.

β-γ-**Difurylchinoxalin** $C_6H_4{<}\begin{matrix}N{=}C.C_4H_3O\\N{=}C.C_4H_3O\end{matrix}$. Durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Furoïn auf 150° (Büsscher Ber. 25, 2843). Gelbliche Nadeln. Schmp. 134°. Leicht löslich in Benzol, Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroïn.

β-γ-**Difurylchinoxalin-m-(p)-carbonsäure** $COOH.C_6H_3{<}\begin{matrix}N{=}C.C_4H_3O\\N{=}C.C_4H_3O\end{matrix}$. Aus Furil und m-p-Diamidobenzoësäure (Zehra Ber. 23, 3626). Hellgelbe Nadeln. Färbt sich bei 235°, schmilzt bei 245°. Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether.

β-γ-**Difuryltoluchinoxalin** $C_6H_3(CH_3){<}\begin{matrix}N{=}C.C_4H_3O\\N{=}C.C_4H_3O\end{matrix}$. Durch Schmelzen von Furoïn mit m-p-Toluylendiamin (Büsscher Ber. 25, 2848). Gelbe Nadeln. Schmp. 176°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn

β-γ-**Difurylnaphtochinoxalin** $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}N{=}C.C_4H_3O\\N{=}C.C_4H_3O\end{matrix}$. Durch Erhitzen von α-β-Naphtylendiamin mit Furoïn auf 200° oder aus Furil und α-β-Naphtylendiamin (Büsscher Ber. 25, 2844). Goldgelbe Nadeln. Schmp. 147°. Löslich in Alkohol

s-**Tetrachlor-β-γ-dimethylchinoxalin** $C_6H_4{<}\begin{matrix}N{=}C.CHCl_2\\N{=}C.CHCl_2\end{matrix}$. Aus o-Phenylendiamin und Tetrachlordiacetyl (Levy, Witte Ann. 254, 83—107). Blättchen oder Tafeln. Schmp. 177°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Verbindung $C_7H_6{<}\begin{matrix}N{=}C.CHCl_2\\N{=}C.C_2H_2Cl\end{matrix}$. Aus Dichloracetyl-$\alpha$-chloracetyl $CHCl_2{-}CO.CO.CH{:}CHCl$ und m-p-Toluylendiamin (Zincke Ber. 23, 3782). Lange verfilzte Nadeln. Schmp. 96°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Anhydro-Glykodiamidobenzol $C_6H_4{<}\begin{matrix}N{=}CH\\N{=}C.(CH.OH)_3.CH_2OH\end{matrix}+H_2O$. Entsteht bei längerer Einwirkung von o-Phenylendiaminacetat auf eine wässerige Glykoselösung (Griess, Harrow Ber. 20, 2208) und beim Erwärmen von o-Phenylendiamin mit einer wässerigen Lösung von Glykoson $C_6H_{10}O_6$ (E. Fischer Ber. 22, 93). Glänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Anhydro-glyko-m-p-diamidotoluol $C_7H_6{<}\begin{matrix}N{=}CH\\N{=}C.(CH.OH)_3.CH_2OH\end{matrix}$. Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Glykoson mit m-p-Tolylendiamin (E. Fischer Ber. 22, 93). Sehr feine Nadeln. Schmilzt wenig oberhalb 180° unter Zersetzung. Löslich in verdünnter HCl.

β-**Chlor-m-toluchinoxalin** $C_7H_6{<}\begin{matrix}N{=}CH\\N{=}C.Cl\end{matrix}$. Aus Oxytoluchinoxalin (Schmp. 266°) durch PCl_5 (Leuckart, Hermann Ber. 20, 29). Lange Nadeln. Schmp. 77°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

β-γ-**Dichlortoluchinoxalin** $C_7H_6{<}\begin{matrix}N{=}CCl\\N{=}CCl\end{matrix}$. Aus Dioxytoluchinoxalin und PCl_5 (Hinsberg Ber. 16, 1532). Nadeln. Schmp. 114—115°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol nnd Aether.

Verbindung $C_7H_6{<}\begin{matrix}N{=}C.CHCl_2\\N{=}C.CHCl.CO.CO_2H\end{matrix}$. Aus Trichlordiacetylglyoxylsäure $CHCl_2.CO.CO.CHCl.CO.CO_2H$ und m-p-Toluylendiamin (Hantzsch Ber. 21, 2443). Weisse Nädelchen; fast unlöslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

Oxymethyl-äthoxychinoxalin $C_2H_5O.C_6H_3{<}\begin{matrix}N{=}C.OH\\N{=}C.CH_3\end{matrix}$. Durch Kochen von Oxy

β-γ-Diphenylchi[illegible] (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, [illegible] Fast unlöslich in kaltem [illegible] in Alkohol und Aether.

Aethyl[illegible] $\begin{matrix} N{=}C.OH \\ N{=}C.CH_2.CO_2C_2H_5 \end{matrix}$. Aus Oxalessig-[illegible] Hinsberg Ber. 25, 498). Feine [illegible] in Wasser, leicht löslich in Alkohol

Tetraph[illegible] $\begin{matrix} N{=}C.OH \\ N{=}C.CH_3 \end{matrix}$. Aus m-p-Diamido-[illegible] Ber. 23, 3629). Gelbliche Nädelchen. [illegible] schmelzen. Ziemlich leicht löslich in [illegible] und Benzol.

β-γ-T[illegible] $\left.\begin{matrix} N{=}C.OH \\ N{=}C.CH_3 \end{matrix}\right)_2$ (N:N:N:N = 1:2:4:5). Aus [illegible] Brenztraubensäure (Nietzki, Müller Ber. 22, [illegible] in indifferenten Lösungsmitteln. Löslich

β-γ-[illegible] (H:OCH₃:N:N:N:N = 1:2:3:4:5:6).

[illegible] Brenztraubensäure (Nietzki, Kurtenacker Ber. 25, [illegible] in indifferenten Lösungsmitteln. Löslich

[illegible] $\begin{matrix} N{=}CH \\ N{=}C.OH \end{matrix}$. Durch Erhitzen von Oxytoluchinoxalin-[illegible] Ann. 237, 357). Sublimirt in Nadeln. Schmp. [illegible] und Aether, leicht löslich in heissem Wasser

[illegible] $\begin{matrix} N{=}CH \\ N{=}C.OH \end{matrix}$. Durch Reduction von Nitrotolylglycin [illegible] durch Einwirkung von Monochloressigäther auf m-p-[illegible] Ber. 18, 2870) und durch Oxydation der Dihydro-[illegible] 248, 75, vgl. Ber. 19, 174 und 20, 24). Den vor-[illegible] ähnlich. Schmp. 266°.

[illegible] $CH_3.C_6H_3\begin{matrix} N{=}CH \\ N{=}C.OCH_3 \end{matrix}$. Aus Chlortulochinoxalin [illegible] (Leuckart, Hermann Ber. 20, 30). Schmp. 71°.

[illegible] $CH_3.C_6H_3\begin{matrix} N{=}CH \\ N{=}C.OC_2H_5 \end{matrix}$. Aus Chlortoluchinoxalin [illegible] (ibid.). Schmp. 67°.

[illegible] $CH_3.C_6H_3\begin{matrix} N{=}C.CH_3 \\ N{=}C.OH \end{matrix}$. Aus m-p-Toluylendiamin [illegible] (Hinsberg Ann. 248, 77) und durch Reduction [illegible] $C_6H_4\begin{matrix} NO_2 \\ NH.CH(CH_3).COOH \end{matrix}$ mit Sn und HCl und Oxy-[illegible] Dihydroproducts (H. Ber 25, 2419). Farblose, haar-[illegible] Krystalle. Schmp. 238°. Löslich in Alkohol.

[illegible] Oxymethyltoluchinoxalin $CH_3.C_6H_3\begin{matrix} N{=}C.CH_3 \\ N{=}C.OH \end{matrix}$. Durch Vermischen der [illegible] erwärmten Lösungen von Brenztraubensäure und m-p-Toluylen-[illegible] (Hinsberg Ann. 237, 351) und aus Oxytoluchinoxalinessigester durch [illegible] mit NaOH (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 606). Schwach gelbe [illegible] Schmp. 217—218° (A., H.), 220° (H). Sublimirt in farblosen [illegible] Schwer löslich in Wasser, leichter in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

[illegible] $CH_3.C_6H_3\begin{matrix} N{=}C.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ N{=}C.OH \end{matrix}$. Aus Oxalessigester

und m-p-Toluylendiamin (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 605). Gelb. Schmp. 172—173°. Kaum löslich in Wasser und Aether, mässig in Alkohol und Eisessig.

Oxyphenyltoluchinoxalin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=C.OH\end{matrix}$. Aus Phenylglyoxylsäure und m-p-Toluylendiamin in wässeriger Lösung (Hinsberg Ann. 237, 352). Schwach gelbe Nädelchen. Schmp. 198°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Verbindet sich mit Säuren und Basen.

Oxydibrommethyltoluchinoxalin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.CHBr_2\\N=C.OH\end{matrix}$. Durch Kochen einer wässerigen Lösung von m-p-Toluylendiamin mit Dibrombrenztraubensäure (Nastvogel Ann. 248, 91). Feine verfilzte Nadeln. Schmilzt gegen 235° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol und heissen Alkalien.

β-γ-Dioxychinoxalin $C_6H_4<\begin{matrix}N=C.OH\\N=C.OH\end{matrix}$. Durch Erhitzen von Diimidodihydrochinoxalin mit Salzsäure im Rohr auf 150° (Bladin Ber. 18, 666). Lange Nadeln. Schmilzt nicht bei 290°. Wenig löslich in Wasser.

β-γ-m-Trioxychinoxalin $OH.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.OH\\N=C.OH\end{matrix}$. Durch Erhitzen von β-γ-Dioxy-m-äthoxychinoxalin mit concentrirter HCl auf 180° (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 500). Mikroskopische Nädelchen. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien.

β-γ-Dioxy-m-äthoxychinoxalin $C_2H_5O.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.OH\\N=C.OH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von oxalsaurem m-Aethoxyphenylendiamin auf 150—160° oder beim Zusammenschmelzen des Diamins mit Oxalsäure bei 160° (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 500). Feine farblose Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

β-γ-Dioxytoluchinoxalin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.OH\\N=C.OH\end{matrix}+{}^1/_2H_2O$. Beim Behandeln von nitrotoluidooxalsaurem Baryt mit Zink und Eisessig (Hinsberg Ber. 15, 2690); aus Oxalnitrotoluidin durch Zink und Eisessig (Hinsberg Ann. 237, 348), beim Erhitzen von m-p-Toluylendiamin mit Oxalsäure auf 140° (ibid.) und beim Erhitzen von Diimidodihydrotoluchinoxalin mit HCl auf 150° (Bladin Ber. 18, 666). Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Essigsäure.

Acetat $C_9H_6N_2O_2.C_2H_4O_2$ (Ann. 237, 349). Silberglänzende Blättchen. Wird durch Wasser und durch Erwärmen zerlegt.

β-γ-Dioxynaphtochinoxalin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N=C.OH\\N=C.OH\end{matrix}$. Aus HCl-$\alpha$-$\beta$-Naphtylendiamin und Parabansäure (Kühling Ber. 24, 3032). Feine weisse Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in siedendem Eisessig.

Aethoxychinoxalindicarbonsäure $C_2H_5O.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.CO_2H\\N=C.CO_2H\end{matrix}$. Aus Aethoxyphenylendiamin (N : N : O = 1 : 2 : 4) und dioxyweinsaurem Natrium (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 500). Spiessige Krystalle. Schmilzt bei 186° unter CO_2-Entwickelung. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether.

Toluchinoxalindicarbonsäure $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.COOH\\N=C.COOH\end{matrix}+{}^1/_2H_2O$. Beim Kochen von dioxyweinsaurem Natrium mit einer wässerigen Lösung von m-p-Toluylendiamin (Hinsberg Ann. 237, 353). Kleine Nadeln oder derbe Prismen (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser und zersetzt sich dann bei 145° unter Abgabe von CO_2. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, schwer in Benzol.

Oxychinoxalincarbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}N=C.OH\\N=C.CO_2H\end{matrix}$. Aus o-Phenylendiamin und Mesoxal-

säure (Kühling Ber. 24, 2368). Feine gelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 200°. Löslich in Wasser.

Oxytoluchinoxalincarbonsäure $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.OH\\N=C.CO_2H\end{matrix}$. Beim Kochen des Ureïds mit Alkalien (Hinsberg Ann. 237, 354). Gelbe Nädelchen. Spaltet bei 214° CO_2 ab. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Verbindet sich mit Säuren und Basen.

Ureïd $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N=C.CO.NH.CO.NH_2\\N=C.OH\end{matrix}$. Aus basischem m-p-Toluylendiamin und Alloxan in wässeriger Lösung (Hinsberg Ann. 237, 355). Gelbe Nädelchen. Bräunt sich gegen 250°, schmilzt bei 258°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Oxynaphtochinoxalincarbonsäure $C_{10}H_6<\begin{matrix}N=C.OH\\N=C.COOH\end{matrix}$. Aus α-β-Naphtylendiamin und Mesoxalsäure (Kühling Ber. 24, 2368). Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

Phenanthrodihydrochinoxalin $C_{14}H_8\leqslant\begin{matrix}N-CH_2\\N-CH_2\end{matrix}$ (?) (wohl $C_{14}H_8<\begin{matrix}N=CH\\N=CH\end{matrix}$). Aus Aethylendiamin und Phenanthrenchinon in Eisessiglösung (Mason Ber. 19, 112; 20, 268). Nädelchen. Schmp. 180,5°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Eisessig.

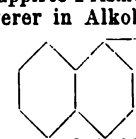
β-γ-Diphenyldihydrochinoxalin $C_6H_4<\begin{matrix}NH-CHC_6H_5\\N-C.C_6H_5\end{matrix}$. Durch Schmelzen von Benzoïn mit o-Phenylendiamin bei 170° (O. Fischer Ber. 24, 720). Gelbe Prismen. Schmp. 148—149°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Benzol und heissem Alkohol.

β-δ-Diphenyldihydronaphtochinoxalin . Beim Erhitzen von Phenyl-o-naphtylendiamin mit Benzoylcarbinol auf 150—160° (O. Fischer, Busch Ber. 24, 2680). Orangerothe Nadeln. Schmp. 164—165°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Aether und Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn.

β-γ-Diphenyl-δ-(α)-methyldihydrochinoxalin $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)-CHC_6H_5\\N=C.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Methyl-o-phenylendiamin mit Benzoïn unter Druck auf 160—170° (O. Fischer, Busch Ber. 24, 2682). Hellgelbe, concentrisch gruppirte Nadeln. Schmp. 133°. Leicht löslich in Benzol und Aether, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn.

α-β-γ-Triphenyl-m-anilidodihydrochinoxalin $C_6H_5NH.C_6H_2<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N(C_6H_5)-CHC_6H_5\end{matrix}$. Aus Diphenyl- 1, 3, 4-triamidobenzol und Benzoïn bei 160° (O. Fischer Ber. 24, 722). Grünlich gelbe Blättchen. Schmp. 223°. Löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

α-β-γ-Triphenyl-m-äthoxydihydrochinoxalin $C_2H_5O.C_6H_2<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N(C_6H_5)-CH.C_6H_5\end{matrix}$. Aus p-Aethoxy-o-amidodiphenylamin und Benzoïn bei 180° (Jacobson, W. Fischer Ber. 25, 1009). Rosettenförmig gruppirte Prismen. Schmp. 126—128°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroïn.

β-γ-δ-Triphenyldihydronaphtochinoxalin  . Aus β-Phenyl-o-naphtylendiamin und Benzoïn bei 200° (O. Fischer Ber. 24, 723).

Gelbe Blättchen oder Nadeln. Schmp. 163—164°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroïn.

β-γ-Diphenyl-δ-tolyl-m-toluchinoxalin $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} N = \\ N(C_7H_7) - \end{matrix} \begin{matrix} = C . C_6H_5 \\ CHC_6H_5 \end{matrix}$. Aus o-Amidoditolylamin und Benzoïn bei 180° (O. Fischer Ber. 24, 721). Hellgelbe kurze Säulen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Aether und heissem Alkohol.

β-γ-Diphenyl-α-(p)-tolyldihydronaphtochinoxalin $C_{10}H_6 < \begin{matrix} (\alpha)N = \\ (\beta)N(C_7H_7) - \end{matrix} \begin{matrix} = C . C_6H_5 \\ CHC_6H_5 \end{matrix}$. Beim Erhitzen von p-Tolyl-o-naphtylendiamin mit Benzoïn auf 210° (Kübel Ber. 25, 2834). Gelbe glänzende Blättchen. Schmp. 173°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Ligroïn.

β-γ-Difuryl-phenyldihydronaphtochinoxalin $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N = \\ N(C_6H_5) - \end{matrix} \begin{matrix} = C . C_4H_3O \\ CH . C_4H_3O \end{matrix}$. Beim Erhitzen von Furoïn mit Phenyl-o-naphtylendiamin auf 180° (Büsscher Ber. 25, 2845). Gelbe Nadeln. Schmp. 176°. Löslich in Aether und Benzol.

β-γ-Difuryl-(p)-tolyldihydronaphtochinoxalin $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N = \\ N(C_7H_7) - \end{matrix} \begin{matrix} = C . C_4H_3O \\ CH . C_4H_3O \end{matrix}$. Beim Erhitzen von Furoïn mit p-Tolyl-o-naphtylendiamin auf 180° (Büsscher Ber. 25, 2846). Gelbe Nadeln. Schmp. 186°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} N = \\ NH - \end{matrix} \begin{matrix} C . CHCl_2 \\ C = CCl . CHCl_2 \end{matrix}$. Bei der Einwirkung von o-Phenylendiamin auf die kalte alkoholische Lösung des Ketons $CHCl_2 . CO . CCl : CCl . CHCl_2$ (Zincke, Fuchs Ber. 25, 2693). Strohgelbe Nadeln, häufig zu Warzen vereinigt. Schmp. 126°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Eisessig, Aether und Benzol, weniger in Alkohol und Benzin.

Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} N = \\ NH - \end{matrix} \begin{matrix} C . CCl_3 \\ C = CCl . CHCl_2 \end{matrix}$. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von o-Phenylendiamin und des Ketons $CCl_3 . CO . CCl : CCl . CHCl_2$ (Zincke, Fuchs Ber. 25, 2695). Gelbe Nadeln. Schmp. 149°. Ziemlich löslich in Benzol, Aether und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin, unlöslich in Wasser.

Imidooxydihydrochinoxalin $C_6H_4 < \begin{matrix} N = \\ NH - \end{matrix} \begin{matrix} C . OH \\ C = NH \end{matrix}$. Beim Erwärmen von Diimidotetrahydrochinoxalin mit HCl (Bladin Bull. 42, 110). Kleine Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Sublimirt. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Imidooxydihydrotoluchinoxalin $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} N = \\ NH - \end{matrix} \begin{matrix} C . OH \\ C = NH \end{matrix} = C_9H_9N_3O$. Beim Erhitzen von Diimidotetrahydrotoluchinoxalin mit Salzsäure auf dem Wasserbade (Bladin Bull. 42, 106; Ber. 18, 666 ff.). Kleine Nadeln. Schmilzt nicht bei 290°. Sublimirt. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Säuren und Alkalien.

Isomere Verbindung $C_9H_9N_3O$. Entsteht beim Erhitzen von Diimidotetrahydrotoluchinoxalin mit Wasser im Rohr auf 150° (Bladin Bull. 42, 107; Ber. 18, 666 ff.). Mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich von 230—240° an, verkohlt ohne zu schmelzen bei 290°. Sublimirt. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (leichter als das vorstehende Isomere).

Oxydihydrochinoxalin $C_6H_4 < \begin{matrix} NH - CH_2 \\ N = C . OH \end{matrix} + H_2O$. Aus o-Nitrophenylglycin durch Sn und HCl (Plöchl Ber. 19, 8). Farblose glänzende Nadeln. Schmp. 93 bis 94°. Schmilzt wasserfrei bei 130°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, löslich in Alkohol und Aether.

β-Oxydihydro-m-toluchinoxalin $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NH - CH_2 \\ N = C . OH \end{matrix}$. Beim Erwärmen von m-p-Toluylendiamin mit Chloressigester (Hinsberg Ann. 237, 361) und durch Reduction von o-Nitrotolylglycin $C_7H_6 < \begin{matrix} NO_2 \\ NH . CH_2 . COOH \end{matrix}$ mit Sn und HCl (Hinsberg Ann. 248, 73). Schwach gelbliche Nadeln. Der Schmelzpunkt der

Verbindung ist ihrer geringen Beständigkeit wegen nicht genau zu bestimmen; er liegt zwischen 95 und 130°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Löslich in Alkalien und Säuren.

β-Oxy-γ-methyldihydro-m-toluchinoxalin $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NH-CHCH_3 \\ N=\dot{C} . OH \end{matrix}$. Durch Reduction von o-Nitrotolylalanin mit Sn und HCl (Hinsberg Ber. 25, 2417). Weisse Blättchen. Schmp. 157°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Nitrosoverbindung $C_7H_6 < \begin{matrix} N(NO) . CHCH_3 \\ N=\dot{C} . OH \end{matrix}$ (Ber. 25, 2419). Feine weisse Nädelchen. Zersetzt sich gegen 290°.

Ketodimethyldihydrochinoxalin $C_6H_4 < \begin{matrix} N=C . CH_3 \\ N(CH_3)-\dot{C}O \end{matrix}$. Bei der Vereinigung wässeriger Lösungen von Brenztraubensäure und HCl-o-Amidomethylanilin (Kehrmann, Messinger Ber., 25, 1629). Fast farblose, asbestähnliche Nadeln. Wasserhaltig. Schmilzt im Krystallwasser bei 63—64°, wasserfrei bei 87°. Destillirt bei 308°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in heissem Wasser, leicht in kaltem.

Keto-methyl-äthyldihydrochinazolin $C_6H_4 < \begin{matrix} N=C . CH_3 \\ N(C_2H_5)-\dot{C}O \end{matrix}$. Aus Brenztraubensäure und HCl-o-Amidoäthylanilin (Kehrmann, Messinger Ber. 25, 1630) Fast farblose Prismen. Enthält Krystallwasser. Schmilzt wasserhaltig bei 77°, wasserfrei bei 96—97°. Destillirt bei 303°. Löslich in heissem Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Ketomethyl-phenyldihydrochinoxalin $C_6H_4 < \begin{matrix} N=C . CH_3 \\ N(C_6H_5)-\dot{C}O \end{matrix}$. Bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf HCl-o-Amidodiphenylamin in wässeriger Lösung (Kehrmann, Messinger Ber. 25, 1628). Dicke, farblose Tafeln. Schmp. 195°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak.

Ketomethyl-benzyldihydrochinoxalin $C_6H_4 < \begin{matrix} N=C . CH_3 \\ N(CH_2 . C_6H_5)-CO \end{matrix}$. Aus Brenztraubensäure und HCl-o-Amidobenzylanilin (Kehrmann, Messinger Ber. 25, 1631). Feine, farblose Nädelchen. Schmp. 99—100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Tetrahydrochinoxalin $C_6H_4 < \begin{matrix} NH-CH_2 \\ NH-\dot{C}H_2 \end{matrix}$. Aus Brenzcatechin und Aethylendiamin bei 200° und aus Chinoxalin durch Natrium und Alkohol (Merz, Ris Ber. 20, 1193; 21, 378). Blättchen. Schmp. 96,5—97°. Sdp. 289°. Wenig löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Aether.

Diacetylverbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} N(C_2H_3O)-CH_2 \\ N(C_2H_3O)-\dot{C}H_2 \end{matrix}$. Aus Tetrahydrochinoxalin und Essigsäureanhydrid (Merz, Ris). Feine, weisse Wärzchen. Schmp. 144°. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Aether.

β-(=γ)-Methyltetrahydrochinoxalin $C_6H_4 < \begin{matrix} NH-CH_2 \\ NH-\dot{C}H . CH_3 \end{matrix}$. Aus Brenzcatechin und Propylendiamin bei 200° (Ris Ber. 21, 382). Glänzende Blättchen. Schmp. 72°, Sdp. 283—284°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn, ziemlich leicht in Wasser.

α-(=δ)-Methyltetrahydrochinoxalin $C_6H_4 < \begin{matrix} NH-CH_2 \\ N(CH_3)-\dot{C}H_2 \end{matrix}$. Aus Tetrahydrochinoxalin und Jodmethyl bei 100—110° (Ris Ber. 21, 381) und bei der trockenen Destillation des Trimethylderivats (Ris). Flüssig. Sdp. 273—275°. Wird durch $FeCl_3$ blau, später rothviolett gefärbt.

Trimethylderivat $C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)-CH_2 \\ N(CH_3)-\dot{C}H_2 \end{matrix} . CH_3J$. Beim Erhitzen von Tetrahydrochinoxalin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100—110° (Ris Ber. 21, 379).

Krystalle. Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Wird durch kochende NaOH oder HCl nicht zersetzt.

Verbindung $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}NH-CH_2\\ N-\dot{C}O-CH_2.CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Beim mehrtägigen Erwärmen von m-p-Toluylendiamin mit 2 Molecülen Chloressigester (Hinsberg Ann. 237, 365). Farblose glänzende Blättchen. Schmp. 147°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und concentrirten Mineralsäuren, kaum löslich in Aether.

Dimethylketotetrahydrochinoxalin $C_6H_4<\begin{matrix}NH-C(CH_3)_2\\ NH-\dot{C}O\end{matrix}$. Beim Erwärmen von m-p-Toluylendiamin mit Bromisobuttersäureester (Hinsberg Ann 248, 79). Weisse Blättchen. Schmp. 227°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, löslich in verdünnten Mineralsäuren, unlöslich in KHO.

Acetylderivat $C_{11}H_{13}N_2O.C_2H_3O$. Entsteht beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid (Hinsberg Ann. 248, 80). Weisse Nädelchen. Schmp. 206°.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{13}N_2O.NO$ (H. Ann. 248, 80). Schwachgelblicher, voluminöser Niederschlag. Schmilzt bei 153—154° unter Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

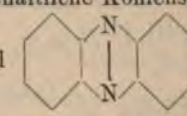
Dinitroverbindung $C_{11}H_{12}N_2O(NO_2)_2$. Beim Eindampfen von Dimethylketotetrahydrochinoxalin mit Salpetersäure (Hinsberg Ann. 248, 82). Gelbrothe Blättchen. Schmilzt oberhalb 280°. Löslich in Alkohol und Alkalien, unlöslich in Mineralsäuren.

Diketotetrahydrochinoxalin $C_6H_4<\begin{matrix}NH-CO\\ NH-\dot{C}O\end{matrix}$ (?). Beim Behandeln von o-Nitroxanilsäure mit Sn und HCl (Aschan Ber. 18, 2939). Gelbliche Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Leicht löslich in Kalilauge.

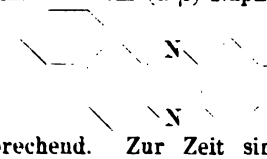
Diimidotetrahydrochinoxalin $C_6H_4<\begin{matrix}NH-C=NH\\ NH-C=NH\end{matrix}$ (?) Beim Einleiten von Cyangas in eine concentrirte alkoholische Lösung von o-Phenylendiamin (Bladin Ber. 18, 672). Blassgelbe rhombische Tafeln. Schmilzt noch nicht bei 280°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Diimidotetrahydrotoluchinoxalin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}NH-C=NH\\ NH-\dot{C}=NH\end{matrix}+H_2O$. Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von m-p-Toluylendiamin (Bladin Ber. 18, 666). Krystalle. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 242—244°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Zweisäuerige Base.

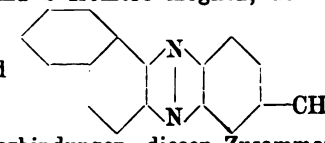
ε) Azine.

Die Azine stellen Chinoxaline dar, welche durch Eingreifen der Amidogruppen eines Orthodiamins in zwei benachbarte Stellen eines in sich geschlossenen Ringes entstehen. Das einfachste Glied der Gruppe, das Phenazin, besteht demnach aus drei, durch je zwei gemeinschaftliche Kohlenstoffatome verbundenen Ringen. Es wird durch die Formel  ausgedrückt. Ganz allgemein sind demnach die Azine dem Symbol $R''<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>R''$ entsprechend aufgebaut. — Homologe des Phenazins mit gleichen Seitenringen

werden als Tolazine, Naphtazine $\left(C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}\rangle C_{10}H_6\right)$, Phenanthrazine etc. bezeichnet. Für die Uebergangsglieder sind Bezeichnungen wie Naphtophenazin $\left(C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4\right)$, Naphtotolazin, Phenanthrophenazin etc. gewählt worden. — Vom (α-β)-Naphtotolazin sind 2 Isomere möglich, den Formeln



und

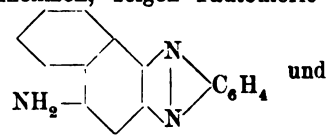


entsprechend. Zur Zeit sind drei Verbindungen dieser Zusammensetzung beschrieben; es ist anzunehmen, dass eine derselben ein moleculares Gemenge der Isomeren darstellt.

Treten in die Seitenringe Amidogruppen ein, so entstehen die ihrer färbenden Eigenschaften wegen als Eurhodine bezeichneten Substitutionsproducte; ihnen entspricht z. B. die Verbindung $NH_2 . C_{10}H_5\langle\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ und das technisch wichtige Toluylenroth $(CH_3)_2N . C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_2\langle\begin{smallmatrix}CH_3\\NH_2\end{smallmatrix}$.

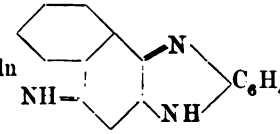
Werden die Amidogruppen durch Hydroxyle ersetzt, so entstehen die gleichfalls färbenden Eurhodole wie $OH . C_{10}H_5\langle\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$.

Diejenigen Eurhodine und Eurhodole, in welchen die salzbildenden Gruppen eine p-Stellung zum Azinstickstoff einnehmen, zeigen Tautomerieerscheinungen, so dass z. B. Verbindungen wie

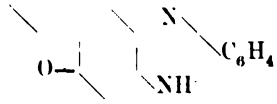


und

auch durch die Chinonformeln



und

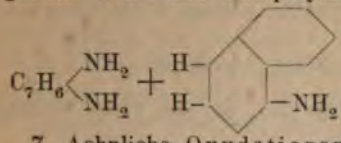


ausgedrückt werden können.

Aus Rhodizonsäure und Tetraoxychinon sind Verbindungen erhalten worden, welche gleichzeitig Chinon- und Hydroxylgruppen enthalten, z. B. $\begin{smallmatrix}CO-C(OH)-C=N\\CO-C(OH)-C=N\end{smallmatrix}\rangle C_7H_6$. Durch Oxydation entstehen aus diesen Polyketoverbindungen wie $\begin{smallmatrix}CO-CO-C=N\\CO-CO-C=N\end{smallmatrix}\rangle C_7H_6$.

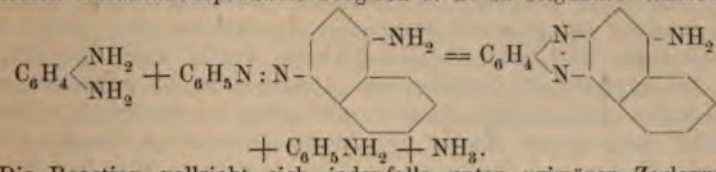
Verbindungen, in welchen dem Azinring ein fünfgliedriger Ring benachbart ist, bilden sich aus Leukonsäure, Krokonsäure und Isatin. Sie

o-Toluylendiamin und Toluidin gespalten, von denen die Diamidoverbindung unter dem oxydirenden Einfluss einer weiteren Menge des Azokörpers in folgender Weise mit α-Naphtylamin reagirt.



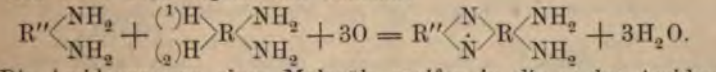
7. Aehnliche Oxydationswirkungen treten auch bei der Einwirkung von p-Amidoazokörpern auf o-Diamine ein. Bei dieser Reaction beschränkt sich die Einwirkung der Amidoazoverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe auf die Oxydation der im Reactionsgemenge vorhandenen o-Diamine, so dass z. B. beim Kochen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit Amidoazobenzol und Eisessig lediglich in der unter 8. erörterten Weise Diamidophenazin gebildet wird.

Die Amidoazo-α-naphtalinderivate nehmen dagegen an der Reaction selbständig Theil und bilden Amidonaphtophenazine (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 841, 2788; Eicker Ber. 23, 3803). Benzolazo-α-naphtylamin und dessen Substitutionsproducte reagiren z. B. in folgender Weise:



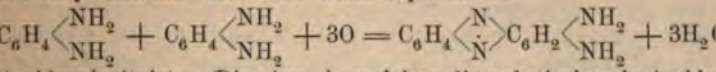
Die Reaction vollzieht sich jedenfalls unter primärer Zerlegung des Azokörpers. Sie geht beim 5—6stündigen Erhitzen des salzsauren Amidoazokörpers mit dem Diamin und Alkohol auf 140—160° vor sich.

8. Eine weitere Bildungsweise der Azine beruht auf der Oxydationsfähigkeit der aromatischen o-Diamine. Die Umwandlung derselben vollzieht sich nach dem allgemeinen Schema:



Die Amidogruppen eines Molecüls greifen in die zu den Amidogruppen des zweiten in Parastellung stehenden Methenylgruppen ein. Als Reactionsproducte werden Eurhodine erhalten. Die Oxydation geht bereits beim anhaltenden Einleiten von Luft in die kochende wässerige Lösung der essigsauren oder salzsauren Salze der o-Diamine vor sich und kann natürlich auch durch stärkere Oxydationsmittel wie Eisenchlorid herbeigeführt werden.

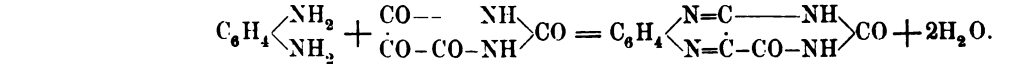
o-Phenylendiamin bildet so Diamidophenazin:



Amidosubstituirte o-Diamine, in welchen die substituirende Amidogruppe in p-Stellung zu einem der benachbarten Ammoniakreste steht, reagiren unter Abspaltung des Substituenten.

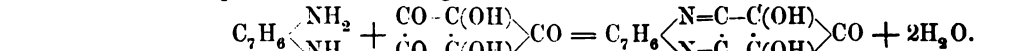
Das aus o-Phenylendiamin erhaltene Diamidophenazin entsteht auch beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Jodcyan und, wie oben erwähnt, aus dem Diamin und Amidoazobenzol.

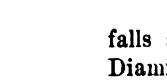
durch den Alloxanrest ersetzt ist. So verbindet sich Alloxan mit o-Phenylendiamin in folgender Weise zu Alloxazin:

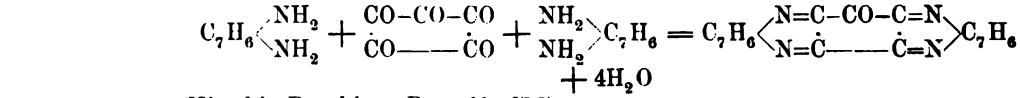


Aus den Alkylderivaten des Alloxans werden in gleicher Weise homologe Alloxazine erhalten. — Die gleichen Producte entstehen auch beim Kochen der entsprechenden Alloxantine mit den wässerigen Lösungen der Diaminsalze.

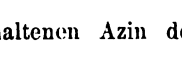
Krokonsäure tritt in ganz analoger Weise bereits in kalter wässeriger Lösung mit o-Diaminen in Reaction. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

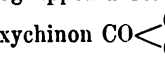
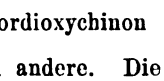


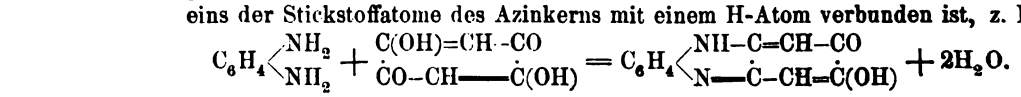
Leukonsäure  reagirt mit HCl-m-p-Toluylendiamin ebenfalls schon in der Kälte. Die Umsetzung findet hier zwischen 2 Molecülen Diamin und einem Molecül Säure statt:



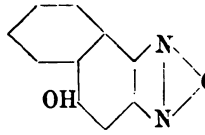
(Nietzki, Benckiser Ber. 19, 776).

Die Rhodizonsäure reagirt mit den Salzen der o-Diamine in kalter wässeriger Lösung. In Reaction tritt je ein Molecül der Componenten. Mit m-p-Toluylendiamin entsteht z. B. die Verbindung . Letztere oxydirt sich leicht zu dem nicht direct erhaltenen Azin des Trichinoyls  , das seinerseits mit 2 weiteren Molecülen der Diaminsalze Condensationsproducte bildet. Aus der vorstehenden Verbindung und m-p-Toluylendiamin ist so der Körper erhalten worden.

3. In ähnlicher Weise, wie die Orthochinone, reagirt auch eine Anzahl solcher Verbindungen, in welchen die Orthostellung zu einer oder mehreren Ketogruppen durch Hydroxyl substituirt ist. Derartige Verbindungen sind z. B. Dioxychinon , Tetraoxychinon  , Chlordioxychinon , β-Oxynaphtochinon  und andere. Die Reaction führt zu Azinen, in welchen eine Kohlenstoffgruppe eines aromatischen Kerns durch ein Chinonsauerstoffatom substituirt und eins der Stickstoffatome des Azinkerns mit einem H-Atom verbunden ist, z. B.



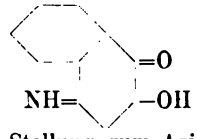
Steht das Chinonsauerstoffatom in p-Stellung zu einem der Stickstoffatome des Azinrings, so sind die gebildeten Chinonazine stets identisch mit den durch die tautomeren Hydroxylformeln, z. B. $C_6H_4\langle^{N=C-CH=C(OH)}_{N=C-CH=C(OH)}$ oder



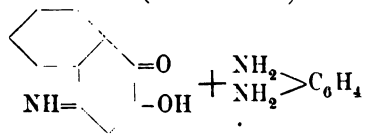
C_6H_4 ausgedrückten Eurhodolen.

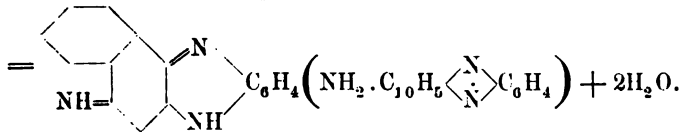
Diese Tautomerie scheint auf die Parastellung beschränkt zu sein; wenigstens sind 2 Eurhodole der Formeln $C_6H_4\langle^{CO-C\quad N}_{CH=C-NH}\rangle C_7H_6$ und $C_6H_4\langle^{C(OH)=C-N}_{CH\text{——}C-N}\rangle C_7H_6$ erhalten worden, welche sich in ihren Eigenschaften scharf von einander unterscheiden und von denen der Chinonkörper als labile leicht in die stabile Hydroxylform übergeführt werden kann.

In gleicher Weise führen auch die in Orthostellung zum Chinonsauerstoffatom hydroxylirten Chinonimide, wie



zu imidirten Azinen, welche, wenn die Imidgruppe in p-Stellung zum Azinstickstoff steht, mit den tautomeren Eurhodinen (Amidoazinen) identisch sind:





Die Reactionen vollziehen sich meist glatt beim Vereinigen der Lösungen der Componenten und gehen häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. (Chloranilsäure, Nitranilsäure, Tolunitranilsäure, Nitrochloranilsäure bilden mit o-Diaminen einfache Salze, ohne zu condensiren, Ber. 23, 2448.) (Nietzki, Kehrmann Ber. 20, 3150; Kehrmann Ber. 23, 2446; Nietzki, Hasterlick Ber. 24, 1337.)

Die folgenden Methoden zur Darstellung von Azinen besitzen keine Analogien in der Chinoxalinreihe:

4. Amidirte Azine werden bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin $(^1)NO.C_6H_4.N(CH_3)_2(^4)$ oder von Chinondichlorimid $(^1)ClN=C_6H_4=NCl(^4)$ auf primäre aromatische Amine erhalten, in welchen die Parastellung zur Amidogruppe durch fest gebundene Reste substituirt ist (analog constituirte secundäre Amine führen zu Safraninen).

Die Reaction ist bisher nur mit β-Naphtylamin $C_{10}H_7.NH_2$ ausgeführt worden. Sie vollzieht sich beim Zusammenwirken von Chinondichlorimid

substituirten Verbindungen ist gering. Phenazin und Methylphenazin sind zwar in verdünnten Mineralsäuren löslich, die gebildeten Salze sind aber wenig beständig. Die höher molecularen Homologen des Phenazins lösen sich nur noch in concentrirten Mineralsäuren, ihre Salze werden durch viel Wasser zersetzt und können nur aus alkoholischen Lösungen in reinem Zustand erhalten werden. Die Nitrate sind meist durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. — Die ätherischen oder Benzol-Lösungen der Basen zeigen zuweilen Fluorescenz.

Die als Eurhodine bezeichneten Amidosubstitutionsproducte der Azine sind gelb, braungelb oder roth gefärbte krystallinische Verbindungen, welche in charakteristischen wolligen Flockenaggregaten sublimiren. Ihre ätherischen Lösungen sind meist gelb und zeigen mit sehr wenigen Ausnahmen gelbgrüne Fluorescenz. Die Verbindungen besitzen den Charakter ausgesprochener Basen. Sie bilden meist mehrere, durch ihre Färbung unterschiedene Reihen von Salzen, von denen aber nur die einsäurigen beständig sind. Die letzteren krystallisiren in metallglänzenden Stücken und lösen sich in Wasser mit intensiver, meist rother Farbe. Die mehrsäurigen Salze besitzen grüne, blaue, violette und ähnliche Färbungen. Diese Salze bilden sich beim Auflösen der Eurhodine in concentrirten Mineralsäuren, die entsprechend gefärbten Lösungen gehen beim Verdünnen unter charakteristischem Farbenumschlag in die rothe Lösung der einsäurigen Salze über. Besonders schön ist das Farbenspiel bei den meist grünen Lösungen in concentrirter H_2SO_4, die beim Verdünnen vorzugsweise durch Blau in Roth umschlagen. — Die Lösungen der Salze zeigen nur ausnahmsweise Fluorescenz. — Die Schwerlöslichkeit der Nitrate ist auch in den Eurhodinen erhalten. — Von den Amidoazinen findet das Toluylenroth als rother Farbstoff in der Technik Verwendung.

Ueber die Tautomerie derjenigen Formen, welche eine substituirende Amidogruppe in Parastellung zum Azinstickstoff enthalten, ist bereits vorher gesprochen worden. Dieselbe beweist sich einerseits durch die Bildung der Verbindungen aus Oxychinonimiden, andererseits durch die Diazotirbarkeit der Amidogruppen und den Austausch derselben gegen Hydroxyle. Die letztere Umwandlung wird durch Erhitzen der Eurhodine mit Salzsäure im Rohr herbeigeführt. Als Reactionsproducte entstehen die ebenfalls als Farbstoffe wirkenden Eurhodole. Dieselben sind gelb bis roth gefärbt. Ihre Lösungen fluoresciren nicht. Sie lösen sich in concentrirten Mineralsäuren zu wenig beständigen, lebhaft gefärbten Salzen. Als Phenole bilden sie mit Alkalien röthliche Salze. Ihrer tautomeren Natur entsprechend bilden sie, wenn ihre Alkalisalze mit Alkyljodiden erhitzt werden, zwei Reihen von Verbindungen, die von der Hydroxylformel abgeleiteten Eurhodoläther, wie $CH_3O.C_{10}H_5\langle\overset{N}{\underset{N}{\cdot}}\rangle C_6H_4$ und die der Chinonformel entsprechenden Indone wie $O{=}C_{10}H_5\langle\overset{N}{\underset{N(CH_3)}{}}\rangle C_6H_4$.

Diese Tautomerie beschränkt sich, wie schon erwähnt, auf diejenigen Verbindungen, in welchen die Hydroxylgruppe die Parastellung zu einem Azinstickstoff einnimmt. Die Verbindungen $C_6H_4\langle\overset{CO-C=N}{\underset{CH=C-NH}{}}\rangle C_7H_6$ und

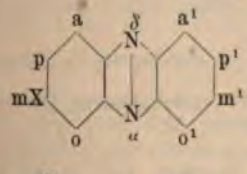
$C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH)=C-N\\CH=\dot{C}-\dot{N}\end{matrix}\rangle C_7H_6$, in welchen der Sauerstoff in Ortho- bezw. Metastellung zum Azinstickstoff steht, sind dagegen nicht identisch, sondern isomer. Erstere ist indifferent, giebt weder mit Alkalien, noch mit Säuren Salze und wird beim Kochen mit Eisessig, verdünnter Salzsäure, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in die stabile Hydroxylform verwandelt, welche sowohl saure wie basische Eigenschaften besitzt. Die mit Säuren gebildeten Salze der letzteren bilden tiefrothe Krystalle, welche durch Wasser und selbst beim Liegen an der Luft unter Säureabgabe zersetzt werden. Die Alkalisalze sind ebenfalls roth und lösen sich in Alkohol mit violetter Farbe.

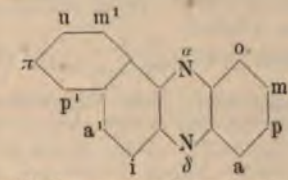
Die aus Rhodizonsäure und Tetraoxychinon einerseits und o-Diaminen andererseits entstehenden hydroxylirten Chinonazine wie $\begin{matrix}CO-C(OH)-C=N\\CO-\dot{C}(OH)-\dot{C}=N\end{matrix}\rangle C_6H_4$ und $\begin{matrix}C(OH)=C(OH)-C=N\\CO\text{——}C(OH)=\dot{C}-NH\end{matrix}\rangle C_6H_4$ sind ihrem Verhalten nach völlige Analoga der Eurhodole und lösen sich wie diese in Alkalien. Die alkalische Lösung der zweiten Verbindung oxydirt sich spontan zu dem Derivat der Rhodizonsäure. Letzteres geht bei der Einwirkung von kalter Salpetersäure oder $FeCl_3$ in Trichinoylphenazin $\begin{matrix}CO-CO-C-N\\CO-CO-\dot{C}-\dot{N}\end{matrix}\rangle C_6H_4$ über, welches sich mit 2 Molecülen o-Phenylendiamin zu Benzotriphenazin $C_6\left(\langle\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}\rangle C_6H_4\right)_3$ condensirt.

Das aus Leukonsäure entstehende Azin $C_7H_6\langle\begin{matrix}N=C-CO-C=N\\N=\dot{C}\text{——}\dot{C}=N\end{matrix}\rangle C_7H_6$ ist in concentrirter HCl löslich, aus der Lösung wird durch Wasser die freie Base gefällt. Saure Eigenschaften besitzt die Verbindung nicht. — Die Ketogruppe reagirt mit Phenylhydrazin.

Krokonsäuretoluylendiamin $C_7H_6\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\rangle C_5O(OH)_2$ ist eine zweibasische Säure.

Alloxazin und seine Homologen besitzen saure Eigenschaften; die niederen Glieder lösen sich in kohlensauren, Naphtalloxazin in verdünnten Aetzalkalien; das gleiche Verhalten zeigen die monomethylirten Verbindungen der Form $R''\langle\begin{matrix}N=C\text{——}N(CH_3)\\N=\dot{C}-CO\text{——}NH\end{matrix}\rangle CO$. Dimethylirte Alloxazine, in welchen beide Imidgruppen des Alloxanrestes substituirt sind, lösen sich nicht in Alkalien.



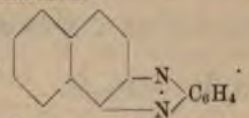


Phenazin $C_6H_4\langle\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}\rangle C_6H_4$. Bei der Destillation von azobenzoësaurem Kalk (Claus

Ber. 10, 1303), beim Leiten von Anilindampf durch eine glühende Röhre (Bernthsen Ber. 19, 420), beim 30stündigen Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Brenzcatechin auf 200° (Ris Ber. 19, 2206; Bernthsen Ann. 236, 335), beim Behandeln von Monamidophenazin mit salpetriger Säure oder durch Destillation desselben mit Zinkstaub (O. Fischer, Hepp Ber. 22, 358), bei der Einwirkung heisser concentrirter Mineralsäuren auf Formazylcarbonester $C_6H_5N:N$ / $C_6H_5NH.N$ >$C.CO_2C_2H_5$ (Bamberger, Wheelwright Ber. 25, 3205). Lange gelblich weisse Nadeln. Schmp. 170—171°. Sublimirt. Mit Wasserdampf flüchtig. Löst sich in concentrirter H_2SO_4 mit rother Farbe, welche beim Verdünnen in Gelb umschlägt.

Dihydrophenazin $C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_4$. Bei der Reduction von Phenazin mit Schwefelammonium (Claus Ann. 168, 8). Farblos. Sehr schwer löslich. Wenig beständig.

Toluphenazin $C_6H_4<^{N}_{\dot{N}}>C_6H_3.CH_3$(m=p). Bei 50stündigem Erhitzen von m-p-Toluylendiamin mit Brenzcatechin auf 200—220° (Merz Ber. 19, 726), beim Behandeln von Diamidotoluphenazin mit salpetriger Säure und Alkohol (Bernthsen, Schweitzer Ann. 236, 345). Nadeln. Schmp. 117°. Siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 350°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in heissem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol. Aether und $CHCl_3$. Die wenig beständige Dihydroverbindung bildet silberglänzende, in Alkohol schwer lösliche Blättchen.

(α-β)-Naphtophenazin  . Beim Erhitzen von p-Sulfobenzolazo-β-phenylnaphtylamin mit Schwefelsäure (Witt Ber. 20, 573), beim Vermischen essigsaurer Lösungen von β-Naphtochinon und o-Phenylendiamin (Witt), bei der Oxydation eines Gemisches von β-Naphtol und o-Phenylendiamin, beim Erhitzen von Benzolazo-β-phenylnaphtylamin mit Eisessig und Salzsäure (Zincke, Lawson Ber. 20, 1169), aus Nitroso-β-phenylnaphtylamin und alkokolischer Salzsäure (O. Fischer, Hepp Ber. 20, 2474), aus Amidonaphtophenazin durch Aethylnitrit (Nietzki, Otto Ber. 21, 1600), beim Glühen von Oxynaphtophenazin mit Zinkstaub (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 846) und bei der Oxydation von Naphtalinazo-β-phenylnaphtylamin (Matthes Ber. 23, 1333). Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmp. 142,5°. Sublimirt in langen flachen Nadeln. Destillirt oberhalb 360°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Benzol.

(α-β)-Naphtotolazin $C_{10}H_6<^{(\alpha)N}_{(\beta)\dot{N}}>C_6H_3.CH_3$. Bei der Oxydation der wässrig-alkalischen Lösung von m-p-Toluylendiamin und β-Naphtol mit Ferricyankalium (Witt Ber. 19, 917). Strohgelbe Nadeln. Schmp. 179,8°. Destillirt unzersetzt. In Vitriolöl mit violettrother Farbe löslich.

Isomeres (α-β)-Naphtotolazin $C_{10}H_6<^{N}_{\dot{N}}>C_6H_3.CH_3$. Beim Erwärmen von p-Sulfobenzolazo-p-tolyl-β-naphtylamin oder von Wollschwarz mit verdünnter H_2SO_4 (Witt Ber. 20, 578). Gelbe Blättchen. Schmp. 169°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

(α-β)-Naphtotolazin $C_{10}H_6<^{N}_{\dot{N}}>C_6H_3.CH_3$ (Vielleicht ein moleculares Gemenge der vorstehenden). Beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen von m-p-Toluylendiamin und β-Naptochinon (Hinsberg Ann. 237, 343). Gelbliche Krystalle. Schmp. 139—141°. Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

$(\alpha\text{-}\beta)$-Naphtazin $C_{10}H_6<^{(\alpha)N(\beta)}_{(\beta)\dot{N}(\alpha)}>C_{10}H_6$. Beim Glühen von α-Nitronaphtalin mit gebranntem Kalk (Laurent Ann. chim. ph. IX, 384) oder Zinkstaub (Dörr Ber. 3, 291; 10, 772), beim Kochen der essigsauren Lösung von β-Naphtochinon mit α-β-Naphtylendiamin (Witt Ber. 19, 2795); beim Kochen von β-Naphtochinon mit Ammoniumacetat (Japp, Burton Chem. Soc. 51, 100), bei der Destillation von α-Naphtylamin mit Bleioxyd (Schichurzky Ber. 7, 1454), aus Nitroso-β-naphtylamin, α-Naphtylamin und salzsaurem α-Naphtylamin bei 100—110° (O. Fischer, Hepp Ann. 255, 147). Gelbe Nadeln. Schmp. 275° (W., F. u. H.), 280° (D.), 283—284° (Matthes Ber. 22, 1315). Unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer löslich in $CHCl_3$ und CS_2, löslich in mit etwas HNO_3 versetztem Eisessig.

(Sog.-β-β)-Naphtazin $C_{10}H_6<^{(\alpha)N(\alpha)}_{(\beta)\dot{N}(\beta)}>C_{10}H_6$. Aus β-β-Dinaphtylamin und Diazobenzolchlorid (Matthes Ber. 23, 1333). Gelbe wollige Nadeln. Schmp. 242 bis 243°. Löslich in Alkohol und Benzol mit blauer, in Essigsäure mit grüner Fluorescenz.

Phenanthrophenazin $C_6H_4<^{N-C-C_6H_4}_{\dot{N}-\ddot{C}-\dot{C}_6H_4}$. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin mit der eisessigsauren von Phenanthrenchinon (Hinsberg Ann. 237, 340). Feine hellgelbe Nädelchen. Schmp. 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether, Benzol und $CHCl_3$

Phenanthrotolazin $CH_3 . {}^{(1)}C_6H_3<^{(3)N-C-C_6H_4}_{(4)\dot{N}-\ddot{C}-\dot{C}_6H_4}$. Aus m-p-Toluylendiamin und Phenanthrenchinon (Hinsberg Ann. 237, 341). Hellgelbe haarförmige Kryställchen. Schmp. 212—213°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Retenphenazin $C_6H_4<^{N-C}_{\dot{N}-\ddot{C}}>C_{16}H_{10}$. Aus Retenchinon und Phenylendiamin (Bamberger, Hooker Ann. 229, 123). Nadeln. Schmp. 164°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Chrysotolazin $C_{25}H_{16}N_2$. Beim Vermischen der Lösung von Chrysochinon in $NaHSO_3$ mit m-p-Toluylendiamin- und Natriumacetatlösung (Liebermann, Witt Ber. 20, 2443). Goldgelbe Nadeln. Sublimirt unter theilweisem Verkohlen. Leicht löslich in heissem Benzol.

Phenanthroisobutylphenazin $C_4H_9 . {}^{(1)}C_6H_3<^{(2)N}_{(3)\dot{N}}>C_{14}H_8$. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 1, 2, 3-Diamidoisobutylbenzol mit einer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig (Gelzer Ber. 21, 2951). Hellgelbe Warzen. Schmp. 144°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol.

Phenanthroisobutylphenazin $C_4H_9 . {}^{(1)}C_6H_3<^{(3)N}_{(4)\dot{N}}>C_{14}H_8$. Aus 1, 3, 4 Diamidoisobutylbenzol und Phenanthrenchinon (Gelzer Ber. 20, 3256). Nadeln. Schmp. 146,5°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Aether.

Phenanthronaphtazin $C_{10}H_6<^{N-C}_{\dot{N}-\ddot{C}}>C_{12}H_8$. Aus HCl -1, 2 Naphtylendiamin und Phenanthrenchinon (Lawson Ber. 18, 2426). Gelbe Krystalle. Schmp. 273°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol.

Diphenanthrenazotid (Phenanthrazin) $^{C_6H_4-C-N-C-C_6H_4}_{C_6H_4-\ddot{C}-\dot{N}-\ddot{C}-\dot{C}_6H_4}$. Aus Phenanthrenchinon und Ammoniak (Graebe Ber. 7, 785; Anschütz, Schulz Ann. 196, 54; Sommaruga M. 1, 145); aus Phenanthrenchinon und Ammoniumformiat (Leuckart J. pr. (2) 41, 334); durch Destillation von Ditolanazotid $C_{14}H_8<^{N-C.C_6H_5}_{\dot{N}-\ddot{C}.C_6H_5}$ mit Natronkalk (Japp Chem. Soc. 1886, 1, 843 ff.). Grünlich glänzende Nädelchen

oder (zerrieben) gelbrothes Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Chrysonaphtazin $C_{28}H_{16}N_2$. Aus essigsaurem 1, 2 Naphtylendiamin und Chrysochinon (Liebermann, Witt Ber. 20, 2443). Gelbes Krystallpulver.

Benzotriphenazin $C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_6\left(<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_6H_4\right)_2$. Aus Dichinoylphenazin und o-Phenylendiaminsulfat (Nietzki, Schmidt Ber. 21, 1228). Grüngelbe Nadeln. Unschmelzbar. Sublimirt theilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Benzotritolazin $C_6\left(<\overset{N}{\underset{N}{>}}\overset{(3)}{\underset{(4)}{}}C_6H_3.(^1)CH_3\right)_3$. Aus Dichinoylbenzotolazin und HCl-m-p-Toluylendiamin (Nietzki, Kehrmann Ber. 20, 324).

Bromphenanthrotolazin $\overset{CH_3}{\underset{Br}{>}}\overset{(1)}{\underset{(5)}{}}C_6H_2<\overset{(3)N}{\underset{(4)N}{>}}C_{14}H_8$. Aus Bromtoluylendiamin ($CH_3:N:N:Br=1:3:4:5$) und Phenanthrenchinon (Hartmann Ber. 23, 1050). Gelbe Nadeln. Schmp. 209—210°. Löslich in $CHCl_3$.

Dibromphenanthrophenazin $C_6H_2Br_2<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_{14}H_8$. Aus Dibromphenylendiamin und Phenanthrenchinon (Schiff M. 11, 329 ff). Schwefelgelbe Nadeln (aus Chloroform). Schmp. 286°.

Phenanthrobromisobutylphenazin $C_4H_9.(^1)C_6H_2(^3)Br<\overset{(4)N}{\underset{(5)N}{>}}C_{14}H_8$. Aus Bromdiamidoisobutylbenzol ($CH_3:Br:N:N=1:3:4:5$) und Phenanthrenchinon (Gelzer Ber. 21, 2955). Feine Nadeln. Schmp. 153,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

Pentabrom-(α-β)-naphtazin $C_{20}H_7Br_5N_2$. Beim Bromiren von Naphtazin in Gegenwart von Jod (Klobukowski Ber. 10, 573). Mikroskopische gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 320°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich.

Nitronaphtophenazin $C_{10}H_5(NO_2)<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_6H_4$. Aus Nitro-$\beta$-naphtochinon und o-Phenylendiamin (Zärtling Ber. 23, 175). Grünlich gelbe Prismen. Schmp. 221—222°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Löslich in siedendem Eisessig.

Nitrophenanthrophenazin $C_{20}H_{11}(NO_2)N_2$. Aus Nitro-o-phenylendiamin und Phenanthrenchinon (Heim Ber. 21, 2306). Gelbe Nadeln. Schmp. 251°. Sublimirt in gelben Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und siedendem Benzol.

Naphtophenazinsulfosäure $C_{16}H_{10}N_2SO_3$. Bei 12stündigem Erwärmen von Naphtophenazin mit rauchender Schwefelsäure (Brunner, Witt Ber. 20, 2661). Orangerothe Nadeln. Schmilzt oberhalb 290°. Löslich in Alkohol.

Naphtophenanthrazinsulfosäure $C_{10}H_5(SO_3H)<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_{14}H_8$ ($SO_3H:N:N=\alpha:\beta:\beta$). Aus Phenanthrenchinon und Diamidonaphtalinsulfosäure (Witt Ber. 19, 1720). Feine citronengelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (mit Fluorescenz).

Naphtophenazincyanid $C_{16}H_9N_2.CN$. Beim Destilliren von naphtophenazinsulfosaurem Natrium mit CNK oder gelbem Blutlaugensalz (Brunner, Witt Ber. 20, 2663). Krystalle (aus Cumol). Schmp. 236—237°.

Benzolazonaphtazin $C_{10}H_6<\overset{(\alpha)N}{\underset{(\beta)N}{>}}\overset{(\beta)}{\underset{(\alpha)}{}}C_{10}H_5.N:N.C_6H_5(\alpha)$. Beim Zusammenbringen von α-β-Dinaphtylamin in Acetonlösung mit Diazobenzolchlorid und Salzsäure und Kochen des zunächst gebildeten Diazokörpers mit Eisessig (Matthes Ber. 22, 3347). Bräunlich gelbe wollige Nadeln. Schmp. 287°. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

Amidophenazin $NH_2.(^1)C_6H_3<\overset{(2)N}{\underset{(3)N}{>}}C_6H_4$. Beim Erhitzen von as-Diamidophenazin mit Zinkstaub (O. Fischer, Hepp Ber. 22, 357). Rothe bronceglänzende Nadeln.

Schmp. 265°. Sublimirt. Nicht flüchtig mit Wasserdampf Löslich in Alkohol mit Fluorescenz.

Dimethylamidotoluphenazin $(CH_3)_2N.(^1)C_6H_3<^{(4)N}_{(1)N}>^{(3)}C_6H_3.(^1)CH_3$. Beim Behandeln von Toluylenroth mit Natriumnitrit, Alkohol und Schwefelsäure (Bernthsen, Schweitzer Ann. 236, 340). Dichroitische Prismen. Schmp. 170 bis 171°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in rothen Nädelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich (mit Fluorescenz) in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether.

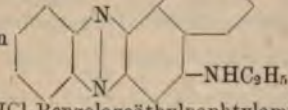
Amidonaphtophenazin $C_{10}H_6<^{N}_{N}>C_6H_3.NH_2$. Beim Erwärmen von β-Naphtylamin in Alkohol mit Chinondichlorimid (Nietzki, Otto Ber. 21, 1599). Dunkelgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (mit Fluorescenz) und Benzol, leicht in Anilin.

Dimethylnaphtenrhodin $C_{10}H_6<^{N}_{N}>C_6H_3.N(CH_3)_2$. Beim Erwärmen von HCl-Nitrosodimethylanilin mit β-Naphtylamin in Eisessig (Witt Ber. 21, 721). Rhombische, dichroitische Tafeln. Schmp. 205°. Sublimirt in wolligen Flocken. Mit gelber Fluorescenz in Alkohol, Aether und Toluol löslich.

Amidonaphtophenazin $NH_2.C_{10}H_5<^{N}_{N}>C_6H_4$. Aus Nitronaphtophenazin durch Reduction (Zärtling Ber. 23, 176). Braunrothe Kryställchen. Schmp. 191°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol. Die Lösungen fluoresciren nicht.

Amidonaphtophenazin $(\alpha)NH_2.C_{10}H_5<^{N}_{N}>C_6H_4$. Aus Oxynaphtochinonimid und o-Phenylendiamin (Kehrmann Ber. 23, 2453) und beim Erhitzen von salzsaurem Benzolazonaphtylamin mit o-Phenylendiamin unter Druck (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 845). Glänzende Blättchen oder feine gelbe Nadeln. Schmp. 264°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Benzol, Aether und kaltem Alkohol.

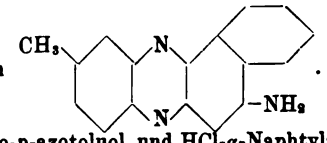
Acetylderivat $C_{18}H_{13}N_3O$. Aus Amidonaphtophenazin (Schmp. 264°) und Essigsäureanhydrid (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 846). Hellgelbes Krystallpulver. Löslich in Eisessig.

a-Aethylamidonapthophenazin  . Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit HCl-Benzolazoäthylnaphtylamin in alkoholischer Lösung unter Druck (Eicker Ber. 23, 3803). Goldgelbe Blättchen oder Nadeln. Schmp. 169°. Sublimirt in wolligen Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkalien, ziemlich schwer in Aether, Benzol und kaltem Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$.

Acetylderivat $C_6H_4<^{N}_{N}>C_{10}H_5.N(C_2H_5).C_2H_3O$. Beim Behandeln der Base mit Essigsäureanhydrid (Eicker Ber. 23, 3805). Gelbe Rhomboëder. Löslich in Eisessig.

Verbindung $C_{16}H_8N_2(C_6H_5)NH_2$ (Phenylamidonaphtophenazin?). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Phenyl-β-naphtylamin mit Chinondichlorimid (Nietzki, Otto Ber. 21, 1601). Blauvioletter Niederschlag. In Alkohol und Aether mit gleicher Farbe löslich, das Nitrat bildet feine Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser (Azoniumbase?).

a-Dimethylamidonaphtophenazin $C_6H_4<^{N}_{N}>C_{10}H_5.N(CH_3)_2$. Aus Benzolazodimethylnaphtylamin und o-Phenylendiamin (Eicker Ber. 23, 3803). Feine bräunlich gelbe Nadeln. Schmp. 221°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Benzol, Toluol und kaltem Alkohol. Sublimirt in wolligen Nadeln.

a-Amido-m-tolunaphtazin, Eurhodin  . Beim Erhitzen gleicher Molecüle von p-Amido-p-azotoluol und HCl-α-Naphtylamin mit Phenol auf 130° (Witt Ber. 19, 442). Goldglänzende Kryställchen. Sublimirt leicht. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in Anilin. Die Lösung in Alkohol oder Aether fluorescirt grün.

a-Aethylamido-m-tolunaphtazin $CH_3 . C_6H_3<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_{10}H_5 . NHC_2H_5$. Aus HCl-Benzolazo-$\alpha$-äthylamidonaphtylamin und m-p-Toluylendiamin (Eicker Ber. 23, 3806). Goldgelbe Blättchen. Schmp. 182°. Schwer löslich.

Acetylderivat $CH_3 . C_6H_3<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_{10}H_5 . N(C_2H_5)C_2H_3O$. Strohgelbe prismatische Krystalle.

a-Dimethylamido-m-tolunaphtazin $C_7H_6<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_{10}H_5 . N(CH_3)_2$. Aus HCl-Benzolazo-$\alpha$-dimethylnaphtylamin und m-p-Toluylendiamin (Eicker Ber. 23, 3809). Bräunlich-gelbe Nadeln. Schmp. 230°. Sublimirt theilweis unzersetzt. Löslich in siedendem Alkohol.

a-Phenylamido-m-tolunaphtazin $C_7H_6<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_{10}H_5 . NHC_6H_5$. Aus HCl-Benzolazo-$\alpha$-phenylnaphtylamin und m-p-Toluylendiamin (Eicker Ber. 23, 3807). Feine gelbe Nadeln. Schmp. 214°. Sublimirt nur schwierig. Schwer löslich.

a-Anilidonaphtazin $C_{10}H_6<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_{10}H_5 . NHC_6H_5$. Beim Eintragen von Nitroso-β-naphtylamin in das erwärmte Gemenge von HCl-α-Naphtylamin und Anilin (O. Fischer, Hepp Ann. 272, 348). Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 280°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Amidophenanthrophenazin $NH_2 . (^4)C_6H_3<\overset{(1)N}{\underset{(2)N}{>}}C_{14}H_8$. Aus 1, 2, 4-Triamidobenzol und Phenanthrenchinon (Witt Ber. 19, 445) und bei der Reduction von Nitrophenanthrazin mit alkoholischem Schwefelammonium (Heim Ber. 21, 2306). Braunes Krystallpulver. Schmp. 279°. Sublimirt in wolligen Aggregaten. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Phenol.

π-Amidonaphtophenanthrazin $NH_2 . C_{10}H_6<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_{14}H_8$. Aus Diamido-$\beta$-naphtylamin und Phenanthrenchinon (Löwe Ber. 23, 2545). Goldgelbe glänzende Krystalle. Sublimirt unzersetzt. Löslich in Mineralsäuren.

m-m'-Diamidophenazin $NH_2 . C_6H_3<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_6H_3 . NH_2$. Bei der Oxydation von Triamidodiphenylamin (Nietzki, Ernst Ber. 23, 1854), bei der gemeinschaftlichen Oxydation von Para- und Metaphenylendiamin und beim Kochen von m-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung mit Chinondichlorimid (N., E. S. 1855). Lange dunkelgelbe Nadeln. Schmp. 280°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser.

Diacetylderivat $C_2H_3O . NH . C_6H_3<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_6H_3 . NH . C_2H_3O$. Beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid (Nietzki, Ernst Ber. 23, 1855). Gelbe Nadeln. Schmp. 330°. Löslich in verdünntem Alkohol.

Dimethyldiamidophenazin $(CH_3)_2N . C_6H_3<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_6H_3 . NH_2$. Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von HCl-Nitrosodimethylanilin mit m-Phenylendiamin (Witt D. R. P. 15272). Brauner Niederschlag. Das HCl-Salz (**Neutralviolett**) bildet ein grünlich-schwarzes, mit violetter Farbe in Wasser **lösliches Pulver.**

p-p′-Diamido-m-toluphenazin $\begin{matrix} CH-CH=C-N-C=CH-C.CH_3 \\ NH_2.\ddot{C}-CH=\dot{C}-\dot{N}-\dot{C}=CH-\ddot{C}.NH_2 \end{matrix}$. Bei anhaltendem Einleiten von Luft in eine salzsaure Lösung von Amidomethylindamin (Bernthsen, Schweitzer Ann. 236, 344). Grünglänzende Krusten. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol mit rother Farbe und gelbgrüner Fluorescenz.

p-p′-Dimethylamido-m-toluphenazin $(CH_3)_2N.C_6H_3<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH_3\\ NH_2\end{matrix} + 4\,H_2O$ (Toluylenroth). Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Toluylenblau $(CH_3)_2N.C_{13}H_8N.(NH_2)_2$ (Witt Ber. 12, 937; D. R. P. 15272). Orangerothe Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 160°. Die wasserfreie Base ist blutroth, sehr schwer löslich in Alkohol.

p-p′-Dimethylamido-o-toluphenazin $(CH_3)_2N.C_6H_3<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH_3\\ NH_2\end{matrix}$. Beim Kochen des isomeren Toluylenblaus mit Wasser (Nietzki, Rehe Ber. 25, 3009). Kupferglänzende Nadeln. Enthält Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. Löslich in heissem Wasser und (mit grüner Fluorescenz) in Aether.

m-p-Diamidophenazin $C_6H_4<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_2(NH_2)_2$. Das HCl-Salz bildet sich beim Behandeln von salzsaurem o-Phenylendiamin mit $FeCl_3$ (Griess J. pr. (2) 3, 142; Salkowski Ann. 173, 60; O. Fischer, Hepp Ber. 22, 355 und 23, 842; Rudolph Ber. 12, 2212; vgl. Wiesinger Ann. 224, 353), aus o-Phenylendiamin und salzsaurem Amidoazobenzol (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 2788). Lange braungelbe Nadeln. Sublimirt in Blättchen. Löslich in Alkohol und Benzol mit grüngelber Fluorescenz.

Diformylderivat $C_6H_4<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_3(NH.CHO)_2$. Beim Kochen der Base mit Ameisensäure (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 842). Rothgelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether etc.

Diacetylderivat $C_6H_4<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_3(NH.C_2H_3O)_2$. Aus der Base durch Essigsäureanhydrid (O. Fischer, Hepp Ber. 22, 357). Hellgelbe Nadeln.

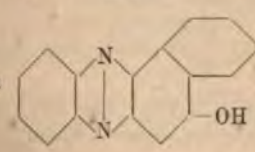
β-γ-Diamidophenanthrazin $C_{14}H_8<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>\begin{matrix}(2)\\(1)\end{matrix}C_6H_2(\begin{matrix}(4)\\(5)\end{matrix}NH_2)_2$. Aus Phenanthrenchinon und 1, 2, 4, 5-Tetramidobenzol (Nietzki, Hagenbach Ber. 20, 338). Orangegelbe Nadeln. Fast unlöslich in Eisessig.

Triamidophenazin $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_2(NH_2)_2$. Beim mehrstündigen Durchleiten von Luft durch eine siedende wässerige Lösung von essigsaurem 1, 3, 4-Triamidobenzol (Müller Ber. 22, 857). Lange braune Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 100°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser. Die Lösungen fluoresciren.

Triacetylderivat $C_{12}H_8N_5(C_2H_3O)_3$. Beim Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid (Müller). Krystalle. Löslich in Alkohol.

Tetramidophenazin $(NH_2)_2.C_6H_2<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_2(NH_2)_2$. Beim Durchleiten von Luft durch eine siedende wässerige Lösung von essigsaurem Tetramidobenzol (Nietzki, Müller Ber. 22, 447). Lange braune Nadeln (aus heissem Wasser oder Alkohol) oder (anilinhaltig) lange gelbe Nadeln (aus Anilin). Schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Anilin.

Tetracetylderivat $C_{12}H_8N_6(C_2H_3O)_4$. Aus der Base und Essigsäureanhydrid (Nietzki, Müller Ber. 22, 449). Orangegelbes Pulver. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln.

a-Oxynaphtophenazin 

. Beim Erhitzen von a-Amidonaphto-

phenazin (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 846) oder a-Aethylamidonaphtophenazin mit Salzsäure im Rohr (Eicker Ber. 23, 3806) oder aus β-Oxy-α-naphtochinon und o-Phenylendiamin (Kehrmann Ber. 23, 2451). Rothe Flocken oder röthliche Nadeln. Löslich in heissem Alkohol.

a-Methoxynaphtophenazin $C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_{10}H_5(OCH_3)$. Beim Erhitzen von a-Oxynaphtophenazin mit Jodmethyl, Methylalkohol und NaOH (Kehrmann, Messinger Ber. 24, 2174). Hellgelbe glänzende Nadeln. Schmp. 176—177°. Sublimirt. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Eisessig etc.

Aethoxynaphtophenazin $C_2H_5O \cdot C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_{10}H_6$ (C_2H_5O in m- oder p-). Beim Vermischen der Eisessiglösungen von β-Naphtochinon und p-Aethoxyphenylendiamin (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 496). Feine gelbliche Nädelchen. Schmp. 186—187°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

a-Oxynaphto-m-tolazin, Eurhodol $CH_3 \cdot C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_{10}H_5 \cdot OH$. Beim Erhitzen von Eurhodin mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf 180° (Witt Ber. 19, 443) und aus Oxy-α-naphtochinon und m-p-Toluylendiamin. Gelbe (aus Anilin) oder rothe (aus Phenol) Krystalle. Sublimirt in gelben wolligen Aggregaten. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leichter in Anilin und Phenol.

a-Aethoxynaphtotolazin $C_{17}H_{14}N_2O \cdot C_2H_5$. Beim Erwärmen von salzsaurem Eurhodin mit Alkohol und Aethylnitrit auf 100° (Witt Ber. 19, 916). Lange gelbliche Nadeln. Schmp. 195°.

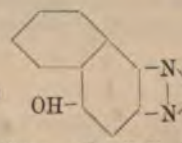
Eurhodol $C_6H_4\langle{}^{C(OH)=C-N}_{CH=C-N}\rangle {}^{(2)}_{(1)}C_6H_3 \cdot {}^{(4)}CH_3$. Beim Erhitzen der nachstehenden isomeren Verbindung mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure (Zincke Ber. 25, 1179). Gelbe, feine Nadeln. Schmp. 169—170°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, weniger in Ligroïn.

Isomeres Eurhodol $C_6H_4\langle{}^{CO \cdot C=N}_{CH=C-NH}\rangle C_7C_6$ (?). Bei der Einwirkung von salzsaurem m-p-Toluylendiamin auf die wässerige Lösung von 1, 2, 3, 4-Diketodioxytetrahydronaphtalin (Zincke Ber. 25, 1178). Weisse, verfilzte oder dicke gelbliche Nadeln. Schmp. 183—184°. Löslich in Wasser und Alkohol.

a-Oxynaphtazin $C_{10}H_6\langle{}^{N}_{N}\rangle C_{10}H_5 \cdot OH$. Beim Erhitzen von a-Anilidonaphtazin mit Eisessig und HCl auf 200° (O. Fischer, Hepp Ann. 272, 349). Rothe Nädelchen. Schwer löslich in Benzol und Aether, leichter in Alkohol.

m- oder p-Oxyphenanthrazin $OH \cdot C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_{14}H_8$. Aus der Aethoxyverbindung beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160—180° (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 497). Feine, gelbe Nädelchen. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt fast unzersetzt in hellgelben feinen Krystallen. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, etwas leichter in Eisessig.

Aethoxyphenanthrazin $C_2H_5O \cdot C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_{14}H_8$. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Aethoxyphenylendiamin mit Phenanthrenchinon in Eisessig (Autenrieth, Hinsberg Ber. 25, 497). Feine, gelblich-weisse Krystalle. Schmp. 210°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter in Chloroform.

a-Oxynaphtophenanthrazin  Beim Schmelzen der Naphtophenanthrazin-a-sulfosäure mit Kali (Witt Ber. 19, 2791). Orangegelbe krystallinische Flocken oder feine seideglänzende Nadeln (aus Phenol). Subli-

mirt unter theilweiser Zersetzung. In concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich.

m-p-Dioxyphenazin $C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_6H_2<\overset{OH}{OH}$ $+ {}^1/_2H_2O$. Beim Erhitzen von Diamidophenazin mit Salzsäure im Rohr auf 200° (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 843), aus Dioxychinon und o-Phenylendiamin (Nietzki, Hasterlick Ber. 24, 1338) und aus o-Phenylendiamin und Jodcyan (Hübner, Frerichs Ber. 9, 777; 10, 1715; O. Fischer, Hepp Ber. 23,844). Rothgelbe Nadeln. Löslich in verdünntem Alkohol.

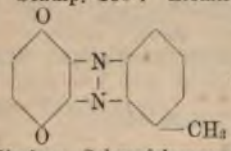
Diacetylderivat $C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_6H_2(O.C_2H_3O)_2$. Aus Dioxyphenazin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 843; Nietzki, Hasterlick Ber. 24, 1338). Gelbliche Tafeln. Schmp. 230° (F., H.), 226° (N., H.). Löslich in Benzol.

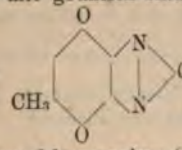
m-p-Dioxytoluphenazin $CH_3.({}^1)C_6H_3<\overset{({}^3)N}{\underset{({}^4)N}{>}}\overset{({}^4)}{\underset{(2)}{C_6H_2}}<\overset{({}^6)OH}{({}^1)OH}$. Aus Dioxychinon und m-p-Toluylendiamin (Nietzki, Hasterlick Ber. 24, 1338). Rothe wasserhaltige Nadeln oder gelbbraune Blättchen. Schmp. 265°. Löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{13}H_8N_2O_2(C_2H_3O)_2$. Aus dem Azin mit Essigsäureanhydrid (Nietzki, Hasterlick Ber. 24, 1338). Gelbe Nadeln. Schmp. 160°.

m-p-Dioxynaphtophenazin $C_{10}H_6\overset{(\alpha)}{\underset{(\beta)}{<}}\overset{N}{\underset{N}{>}}C_6H_2(OH)_2$. Aus Dioxychinon und α-β-Naphtylendiamin (Nietzki, Hasterlick Ber. 24, 1339). Rothbraune Nadeln. Schmilzt gegen 300°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol und Anilin.

o-a-Diäthoxyphenanthrophenazin $(C_2H_5O)_2.C_6H_2<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_{14}H_8$. Aus α-Diamidodiäthylhydrochinon und Phenanthrenchinon (Nietzki, Rechberg Ber. 23, 1212). Grünlich-gelbe Nadeln. Schmp. 260°. Ziemlich schwer löslich.

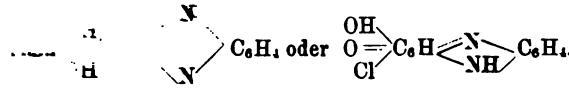
Chinon-o-toluphenazin  . Beim Erhitzen von Mononitrotoluidochinon mit alkoholischem Schwefelammonium unter Druck auf 100° (Leicester Ber. 23, 2795). Broncefarbenes Krystallpulver. In heissem Alkohol mit violetter, in Eisessig mit grünlich-blauer Farbe löslich.

Chinon-m-toluphenazin  . Bei der Reduction von Nitroanilidotoluchinon mit Schwefelammonium (Leicester Ber. 23, 2796). Rothe Blättchen. Mit grüner Farbe in Eisessig löslich.

Chinon-m-m_1-Tolazin $CH_3.C_6H(O_2)<\overset{N}{\underset{N}{>}}C_6H_3.CH_3$. Bei der Reduction von Nitrotoluidotoluchinon (Leicester Ber. 23, 2796). Dunkelrothe Blättchen. Mit grüner Farbe in Eisessig löslich.

Naphtochinonphenazin $C_6H_4<\overset{CO-C-N}{\underset{CO-C-N}{>}}C_6H_4$. Bei der Reduction von o-Nitranilido-α-naphtochinon (Leicester Ber. 23, 2797). Grüne Blättchen (aus Alkohol) oder grünes Krystallpulver.

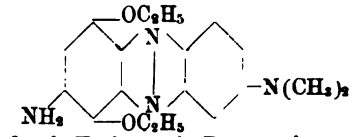
Naphtochinon-m-tolazin $C_6H_4<\overset{CO-C-N}{\underset{CO-C-N}{>}}C_6H_3.CH_3$. Bei der Reduction von o-Nitrotoluido-α-naphtochinon (Leicester). Stahlblaue, grünschimmernde Blättchen (aus Alkohol) oder olivengrünes Pulver. Löslich in Alkohol und Eisessig mit grünlich-gelber Farbe und moosgrüner Fluorescenz.



Cl

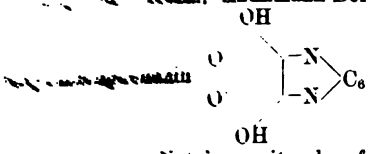
... und o-Phenylendiamin (Kehrmann Ber. 23, 2449). ... gruppirte Nadeln. Löslich in siedendem Eisessig, ... und concentrirten Mineralsäuren.

... diamidophenazin



... diäthoxydiphenylamin durch Kochen mit Braunstein und ... Kauffmann Ber. 24, 3827). Grünglänzende Nadeln.

... $C_{31}N_4O_2.C_2H_3O$. Beim Kochen der Base mit Essigsäure- ... Kauffmann Ber. 24, 3828). Hellrothe Nadeln. Schmp. 179°.



Beim Vermischen der Lösung von rho- ... Natrium mit schwefelsaurem o-Phenylendiamin (Nietzki, Schmidt ... 1227) und durch Oxydation von Tetraoxychinonphenazin (Kehrmann Ber. 23, 2449). Rothbraune Nadeln. Sehr schwer löslich.

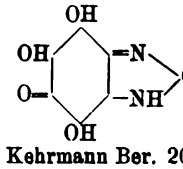
... $C_6O_4H_2<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>C_6H_3.SO_3H$. Aus rhodizonsaurem ... und o-Phenylendiaminsulfosäure (Nietzki, Schmidt Ber. 21, 1229). ... Nadeln.

Tetraoxychinonphenazin $C_6(OH)_4<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>C_6H_4$ oder $\begin{matrix}C(OH)=C(OH)-C=N\\CO-C(OH)=C-NH\end{matrix}>C_6H_4$.

Beim Vermischen wässeriger Lösungen von Tetraoxychinonnatrium und HCl-o-Phenylendiamin (Kehrmann Ber. 23, 2448). Grünlich braune Nadeln. Wenig löslich in siedendem Eisessig. Mit olivengrüner Farbe in verdünnten Mineralsäuren löslich. Unlöslich in Ammoniak. Löst sich in Aetzalkalien unter Oxydation.

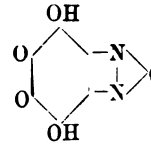
Dichonylphenazin $C_6H_4<\begin{matrix}N-C-CO-CO\\N-C-CO-CO\end{matrix}+3H_2O$. Aus Dioxychinonphenazin durch verdünnte Salpetersäure oder $FeCl_3$ (Nietzki, Schmidt Ber. 21, 1228). Gelbliche Nadeln. Wenig löslich in Wasser und Eisessig.

Tetraoxychinontolazin $C_6(OH)_4<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>C_7H_6$ oder



Aus Tetraoxychinon und m-p-Toluylendiamin (Nietzki, Kehrmann Ber. 20, 3150). Kleine, dunkelgrüne, fast schwarze Krystalle. Löslich in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Sehr leicht oxydirbar.

Verbindung



Aus Rhodizonsäure und HCl-Toluylendiamin

(Nietzki, Kehrmann Ber. 20, 323). Feine gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Eisessig.

Verbindung $\begin{matrix}CO-CO-C-N\\CO-CO-\dot{C}-\dot{N}\end{matrix}\!>\!{}^{(1)}_{(2)}C_6H_3.({}^4)CH_3$. Aus der vorstehenden Verbindung durch verdünnte Salpetersäure oder Eisenchlorid (Nietzki, Kehrmann Ber. 20, 324). Hellgelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Eisessig.

Verbindung $\begin{matrix}C(OH)=CCl-C-N\\C(OH)_2-CCl_2-\dot{C}-\dot{N}\end{matrix}\!>\!C_6H_4$. Beim Vermischen der Lösungen von Trichlortetraketohexamethylen und HCl-o-Phenylendiamin (Laudolt Ber. 25, 846). Metallisch glänzender, orangefarbener Niederschlag. Schmp. 117°. Färbt sich an der Luft roth.

Diamidotolazindicarbonsäure $\begin{matrix}({}^1)COOH\\({}^4)CH_3\end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}\!>\!C_6\!<\!\begin{matrix}COOH({}^1)\\NH_2({}^2)\\NH_2({}^3)\\CH_3({}^4)\end{matrix}$. Bei der Oxydation von Diamido-p-toluylsäure mit Eisenchlorid (Kehrmann Ber. 22, 1983). Flockiger Niederschlag. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln, löslich in verdünnten Alkalien und starker Salzsäure.

Naphtostyriltoluchinoxalin $\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\!>\!C_{10}H_4\!<\!\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}\!>\!C_6H_3.CH_3$. Aus Naphtostyrilchinon und m-p-Toluylendiamin (Ekstrand J. pr. (2) 38, 184). Gelbes Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 290°.

Verbindung $CH_3.C_6H_2\!<\!\begin{matrix}N-C-CO-C-N\\\dot{N}-\dot{C}\text{———}\ddot{C}-\dot{N}\end{matrix}\!>\!C_6H_3.CH_3$. Aus Leukonsäure und m-p-Toluylendiamin (Nietzki, Benckiser Ber. 19, 777). Goldgelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Destillirt theilweis unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in warmem $CHCl_3$.

Phenylhydrazinverbindung $C_{25}H_{18}N_6$. Zinnoberrothe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$.

Verbindung $CH_3.C_6H_2\!<\!\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}\!>\!C_5O(OH)_2$. Aus Krokonsäure und m-p-Toluylendiamin (Nietzki, Benckiser Ber. 19, 776). Feine grünschillernde Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Verbindung $\begin{matrix}SO_3K\\CH_3\end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}\!>\!C_5O(OH)_2$. Aus diamidotoluolsulfosaurem Kalium und Krokonsäure (Nietzki, Pollini Ber. 23, 140). Grünschwarze Nadeln.

Verbindung $SO_3H.{}^{(5)}_{(1)}C_6H_2\!<\!\begin{matrix}{}^{(3)}N\\{}_{(4)}\dot{N}\end{matrix}\!>\!C_5O(OH)_2$ / $({}^1)C_6H_3\!<\!\begin{matrix}{}^{(3)}N\\{}_{(4)}\dot{N}\end{matrix}\!>\!C_5O(OH)_2$. Aus Meta-benzidinmonosulfosäure und krokonsaurem Kali (Zehra Ber. 23, 3463). Schwarz, mikrokrystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in verdünnten Alkalien.

Verbindung $CH_3.({}^1)C_6H_3\!<\!\begin{matrix}({}^3)N-C\text{—}CH_2\\({}_4)\dot{N}-\dot{C}-CHCl\end{matrix}\!>\!CH_2$. Aus m-p-Toluylendiamin und Chlordiketopentamethylen (Hantzsch Ber. 22, 1262). Das HCl-Salz bildet einen braunrothen Niederschlag.

Verbindung $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$ (Diphenylenazochinoxalin), zugleich Azin und Chinoxalin entsteht aus o-Diamidophenazin und Benzil (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 842). Rothbraune metallglänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in Toluol und concentrirter Schwefelsäure.

Alloxazin $C_6H_4<\begin{matrix}N=C\text{———}NH\\N=\dot{C}-CO-NH\end{matrix}>CO$. Aus salzsaurem o-Phenylendiamin und Alloxan (Kühling Ber. 24, 2364). Gelbes mikrokrystallinisches Pulver. Zersetzt sich oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Alkalien.

Tolualloxazin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N=C\text{———}NH\\N=\dot{C}-CO-NH\end{matrix}>CO$. Aus HCl-m-p-Toluylendiamin und Alloxan (Kühling Ber. 24, 2365). Gelbes mikrokrystallinisches Pulver. Zersetzt sich oberhalb 300°. Sehr schwer löslich

(α-β)-Naphtalloxazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N=C\text{———}NH\\N=\dot{C}-CO-NH\end{matrix}>CO$. Aus HCl-$\alpha$-$\beta$-Naphtylendiamin und Alloxan (Kühling Ber. 24, 2366). Gelbes mikrokrystallinisches Pulver. Unlöslich in Aether und kohlensauren Alkalien, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Aetzalkalien.

Methylalloxazin $C_6H_4<\begin{matrix}N=C\text{———}NH\\N=C-CO-N(CH_3)\end{matrix}>CO$ ev. $C_6H_4<\begin{matrix}N=C-N(CH_3)\\N=\dot{C}-CO-NH\end{matrix}>CO$. Aus HCl-o-Phenylendiamin und Dimethylalloxantin (Kühling Ber. 24, 3030). Feine weisslich-gelbe Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich ohne zu schmelzen gegen 250°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in heissem Eisessig und kohlensauren Alkalien.

Methyltolualloxazin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N=C\text{———}NH\\N=\dot{C}-CO-N(CH_3)\end{matrix}>CO$ vgl. oben. Aus HCl-m-p-Toluylendiamin und Dimethylalloxantin (Kühling Ber. 24, 3030). Gelbe Krystalle. Bräunt sich oberhalb 250°. Löslich in Eisessig und in kohlensauren Alkalien.

Methyl-(α-β)-naphtalloxazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N=C\text{———}NH\\N=\dot{C}-CO-N(CH_3)\end{matrix}>CO$. Aus HCl-$\alpha$-$\beta$-Naphtylendiamin und Dimethylalloxantin (Kühling Ber. 24, 3031). Feine gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Löslich in siedendem Eisessig. Unlöslich in kalten kohlensauren, löslich in Aetzalkalien.

Dimethylalloxazin $C_6H_4<\begin{matrix}N=C\text{———}N(CH_3)\\N=\dot{C}-CO-N(CH_3)\end{matrix}>CO$. Aus HCl-o-Phenylendiamin und Tetramethylalloxantin (Kühling Ber. 24, 2367). Gelblich-weisses, sandiges Krystallpulver (aus Alkohol). Schmp. 236°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol. Unlöslich in kalten Alkalien.

Dimethyltolualloxazin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N=C\text{———}N(CH_3)\\N=\dot{C}-CO-N(CH_3)\end{matrix}>CO$. Aus HCl-m-p-Toluylendiamin und Tetramethylalloxantin (Kühling Ber. 24, 2367). Gelbe Nadeln. Schmp. 205—210°. Sehr schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Alkalien.

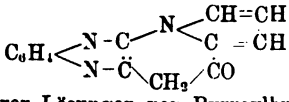
Dimethyl-(α-β)-naphtalloxazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N=C\text{———}N(CH_3)\\N=\dot{C}-CO-N(CH_3)\end{matrix}>CO$. Aus HCl-$\alpha$-$\beta$-Naphtylendiamin und Tetramethylalloxantin (K. Ber. 24, 3029). Feine gelbe Nadeln. Löslich in Eisessig, unlöslich in Alkalien.

Toluindazin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N-C-NH\\\dot{N}-\ddot{C}\end{matrix}>C_6H_4$. Beim directen Erhitzen von m-p-Toluylendiamin mit Isatin (Hinsberg Ann. 237, 344). Gelbe Nädelchen. Schmilzt oberhalb 290°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Aether.

α-Naphtotoluindazin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N-C-NH\\\dot{N}-\ddot{C}\end{matrix}>C_{10}H_6(\alpha)$. Aus α-Naphtisatin und m-p-Toluylendiamin (Hinsberg Ber. 21, 118). Hellgelb, schwer löslich. Schmilzt oberhalb 300°.

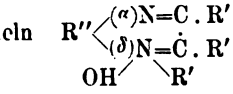
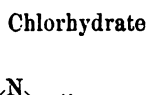
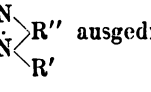
β-Naphtotoluindazin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N-C-NH\\\dot{N}-\ddot{C}\end{matrix}>C_{10}H_6(\beta)$. Aus β-Naphtisatin und m-

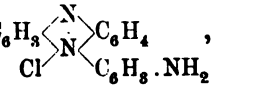
p-Tolylendiamin (Hinsberg Ber. 21, 118). Gelbliche Nädelchen. Schmilzt oberhalb 300°.

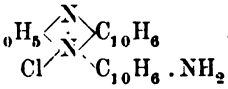
Verbindung  . Bei der Vereinigung alkoholischer oder essigsaurer Lösungen von Pyrroylbrenztraubensäure und von o-Phenylendiamin (Angeli Ber. 23, 2155). Rothgelbes krystallinisches Pulver. Schwärzt sich gegen 250°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Essigäther, leichter in siedendem Xylol.

ζ) Azoniumbasen und Safranine.

Die Azoniumbasen und Safranine schliessen sich nach Constitution und Verhalten den Chinoxalinen und Azinen aufs engste an. Empirische Darstellungsweisen der Safraninfarbstoffe sind schon seit längerer Zeit bekannt; ihre Zusammensetzung ist aber erst in neuester Zeit durch eingehende Untersuchungen (Ber. 19, 3017, 3121, 3163 vgl. 21, 1590) aufgeklärt worden, unmittelbar bevor die ihnen zu Grunde liegenden Azoniumbasen entdeckt wurden (Ber. 20, 1183).

Die Azoniumbasen stellen Chinoxaline oder Azine dar, deren Condensationskern ein dreiwerthiges (α) und ein fünfwerthiges (δ) Stickstoffatom enthält. Von den Valenzen des letzteren werden drei in der früher erwähnten Weise von den übrigen Bestandtheilen des Chinoxalin- bezw. Azinrings gebunden, die beiden andern sind durch einen Kohlenwasserstoffrest (oder dessen Substitutionsproducte) und eine Hydroxylgruppe abgesättigt. Die Salzbildung erfolgt unter Wasseraustritt und Austausch des Hydroxyls gegen das negative Radikal der Säure. Die Zusammensetzung der Basen wird demnach durch die allgemeinen Formeln  und  , die der Chlorhydrate durch die entsprechenden Schemata  und ausgedrückt.

Die durch färbende Eigenschaften ausgezeichneten Safranine stehen zu den Azoniumbasen in demselben Verhältniss, wie die Eurhodine zu den Azinen. Sie sind, wie diese, Amidoderivate der Stammbasen. Beispielsweise entspricht das Phenosafranin (HCl-Salz) der Formel  ,

das Magdalaroth dem Schema  .

Chinoxalinähnliche Safranine wie $NH_2.C_6H_3\begin{cases}N{=}C.C_6H_5\\ N{=}\dot{C}.C_6H_5\\ Cl\quad C_6H_4.NH_2\end{cases}$ sind nur in geringer Zahl bekannt.

Treten an Stelle der Amidogruppen Hydroxle, so entstehen die den Eurhodolen analogen Safranole, von denen zur Zeit nur wenige Repräsentanten dargestellt sind.

Azoniumbasen werden nach folgenden Methoden erhalten:

1. Bei der Condensation aromatischer o-Diamine, in welchen eine Amidogruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest substituirt ist, mit o-Diketonen, wie Benzil und Phenanthrenchinon. Die Reaction geht in Eisessig- oder Alkohollösung vor sich. In letzterem Fall wird die auf ein Molecül des Diamins berechnete Menge Salzsäure zugefügt. Häufig tritt die Umsetzung schon in der Kälte ein, andernfalls genügt meist kurzes Kochen der Lösung.

So erhält man beim kurzen Sieden der Eisessiglösung von β-Phenyl-o-naphtylendiamin und Phenanthrenchinon δ-Phenyl-phenanthronaphtazoniumhydroxyd (Witt Ber. 20, 1185).

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\ NHC_6H_5\end{cases} + \begin{matrix}CO{-}C_6H_4\\ \dot{C}O{-}\dot{C}_6H_4\end{matrix} = C_{10}H_6\begin{cases}N{=}C{-}C_6H_4\\ \dot{N}{=}\dot{C}{-}\dot{C}_6H_4\\ OH\quad C_6H_5\end{cases} + H_2O.$$

In gleicher Weise bildet o-Amidodiphenylamin und Benzil β-γ-δ-Triphenyl-ätho-phenazoniumhydroxyd (Kehrmann, Messinger Ber. 24, 1240)

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ NHC_6H_5\end{cases} + \begin{matrix}CO{-}C_6H_5\\ \dot{C}O{-}C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}N{=}C.C_6H_5\\ N{=}\dot{C}.C_6H_5\\ OH\quad C_6H_5\end{cases} + H_2O.$$

2. Bei der Oxydation der an einer Stickstoffgruppe des Condensationsrings substiuirten hydrirten Chinoxaline.

Zur Ausführung der Operation wird die Chinoxalinbase in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung mit etwas Salzsäure, dann mit wässerigem Eisenchlorid versetzt. Aus der Flüssigkeit scheiden sich meist Eisenchloriddoppelsalze der gebildeten Azoniumbase krystallinisch ab, aus denen die freien Basen durch Behandeln mit Alkalien erhalten werden (O. Fischer, Busch Ber. 24, 1871).

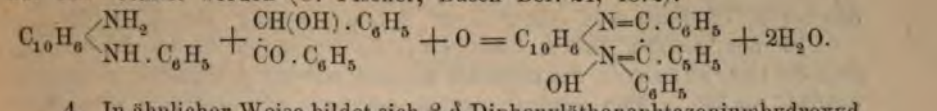
So geht z. B. β-γ-δ-Triphenyl-naphtodihydrochinoxalin in β-γ-δ-Triphenyläthonaphtazoniumhydroxyd über:

$$C_{10}H_6\begin{cases}N\quad\quad C.C_6H_5\\ N(C_6H_5){-}\dot{C}HC_6H_5\end{cases} + O = C_{10}H_6\begin{cases}N{=}C.C_6H_5\\ N{=}\dot{C}.C_6H_5\\ OH\quad C_6H_5\end{cases}.$$

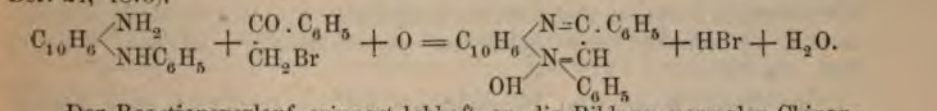
3. Zuweilen bilden sich Azoniumbasen bei der sonst zur Bildung hydrirter Chinoxaline führenden Einwirkung von Benzoïn auf substituirte o-Diamine. Die Reaction verläuft unter spontaner Oxydation der primär gebildeten Dihydrochinoxaline durch den Luftsauerstoff.

Benzoïn und β-Phenyl-o-naphtylendiamin condensiren sich z. B. zu β-γ-δ-Triphenyläthonaphtazoniumhydroxyd, wenn sie im offenen Gefäss

auf 200° erhitzt werden (O. Fischer, Busch Ber. 24, 1872):

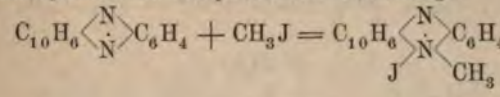


4. In ähnlicher Weise bildet sich β-δ-Diphenyläthonaphtazoniumhydroxyd unter spontaner Oxydation beim Kochen der alkoholischen Lösung von β-Phenyl-o-naphtylendiamin mit Bromacetophenon (O. Fischer, Busch Ber. 24, 1873).



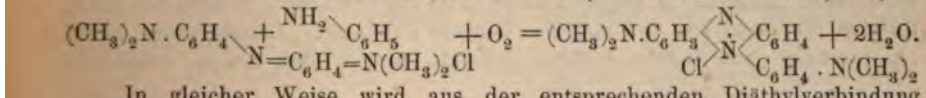
Der Reactionsverlauf erinnert lebhaft an die Bildung normaler Chinoxaline an Stelle der erwarteten Dihydroproducte bei der Einwirkung α-halogensubstituirter Ketone auf o-Diamine.

5. Endlich ist das Jodid einer Azoniumbase beim Erhitzen von Naphtophenazin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 140—150° erhalten worden (O. Fischer, Busch Ber. 24, 2679). Die Umsetzung führt zu δ-Methylnaphtophenazoniumjodid und entspricht der Gleichung:

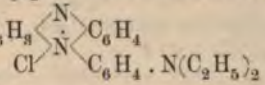


Die Safranine erhält man:

1. Bei der Oxydation eines Gemenges der Salze eines Indamins mit einem primären Monamin. — Die Reaction vollzieht sich, wenn die wässerige Lösung des Indamins mit einem Salz des Amins und Kaliumbichromat erhitzt wird. — So entsteht z. B. aus Dimethylphenylenindamin und salzsaurem Anilin der Farbstoff Fuchsia (Bindschedler Ber. 16, 867)

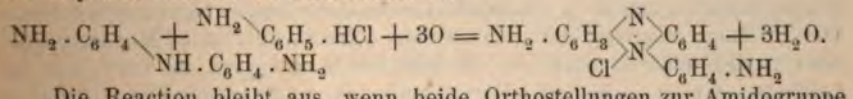


In gleicher Weise wird aus der entsprechenden Diäthylverbindung $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.N=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$ der Farbstoff Amethyst



gebildet (Nietzki Ber. 16, 867).

Wie die Indamine reagiren auch die Leukoverbindungen derselben, z. B. p-Diamidodiphenylamin $NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2$ mit primären Monaminen. Die genannte Base vereinigt sich z. B. mit HCl-Anilin unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln zu Phenosafranin:



Die Reaction bleibt aus, wenn beide Orthostellungen zur Amidogruppe des primären Amins substituirt sind, tritt aber auch bei freien Orthostellungen nicht immer ein; nach Nietzki's Untersuchungen reagirt p-Diamido-

Reste austauscht. Mit p-Toluidin entsteht z. B. die Verbindung $C_7H_7 . NH . C_{10}H_5 \begin{cases} N=C . C_6H_5 \\ N=\dot{C} . C_6H_5 \\ Cl \quad C_6H_5 \end{cases}$ (Witt, Schmidt Ber. 25, 2003).

Die Azoniumbasen bilden mit wenigen Ausnahmen krystallinische, meist gelb gefärbte Körper, welche häufig durch grünen Oberflächenglanz ausgezeichnet sind. Die Verbindungen sind in Wasser meist unlöslich, lösen sich in Aether und Benzol, etwas schwerer in Alkohol. Die Lösungen in organischen Solventien zeichnen sich (mit sehr wenigen Ausnahmen) durch intensive gelbgrüne Fluorescenz aus. Mit einem Molecül der Mineralsäuren bilden die Azoniumbasen unter Austritt der Elemente des Wassers beständige Salze. Diese Salze besitzen intensive, meist röthliche Färbungen und sind mit Ausnahme der fast unlöslichen Nitrate in Wasser weit leichter löslich als die Basen. Ihre Lösungen in reinem Wasser und Alkohol zeigen häufig Fluorescenz, welche aber bei überschüssiger Säure verschwindet. Mit einigen Metallchloriden, wie $PtCl_4$, $FeCl_3$, $HgCl_2$ etc. entstehen gut krystallisirende Doppelverbindungen. Die Salze werden im Gegensatz zu den stärker basischen Safraninen durch Alkalien, zum Theil auch durch Ammoniak zerlegt. In den meisten Fällen findet diese Umsetzung schon in der Kälte statt. Mit concentrirten Mineralsäuren scheinen die Verbindungen mehrere Reihen verschieden gefärbter Salze bilden zu können, von denen indess nur die einsäurigen wasserbeständig sind. Beim Lösen der Basen in concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser tritt daher ein auffälliges Farbenspiel hervor.

Die Safranine sind, wie oben erwähnt, Amidosubstitutionsproducte der Azoniumbasen. Nach Färbevermögen und chemischer Activität sind die den Azinen entsprechenden Safranine, wie $NH_2 . C_6H_3 \begin{cases} N \\ \dot{N} \\ OH \end{cases} \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_3 . NH_2 \end{matrix}$ ziemlich scharf von ihren von der Chinoxalinreihe derivirenden Homologen, wie $NH_2 . C_6H_3 \begin{cases} N=C . C_6H_5 \\ N=\dot{C} . C_6H_5 \\ OH \quad C_6H_5 \end{cases}$ unterschieden.

Die ersteren besitzen sehr stark basische Eigenschaften und können deshalb durch Aetzalkalien meist auch in der Wärme nicht aus ihren Salzen abgeschieden werden. Die Zerlegung derselben geschieht bei den Halogeniden durch frisch gefälltes Silberoxyd, oder, falls das entstehende Chlorsilber, wie beim Safranin, von der Base gelöst wird, bei der Behandlung der Sulfate mit der theoretischen Menge Barythydrat. Die freien Basen sind wenig untersucht, scheinen jedoch in ihrem ganzen Verhalten den Azoniumbasen sehr ähnlich zu sein. Sie sind in Wasser fast unlöslich, lösen sich in organischen Flüssigkeiten mit intensiver, meist rother Farbe und grüner Fluorescenz. — Eigenartig ist das bei der Phenosafraninbase beobachtete Bestreben, beim Umkrystallisiren Constitutionswasser abzugeben.

Die Verbindungen bilden mehrere Reihen von Salzen, von denen die mit einem Molecül der Säuren entstehenden wasser- und luftbeständig sind.

Die dreisäurigen Salze sind meist grün, die zweisäurigen blau und die beständigen einsäurigen meist rothviolett. Man beobachtet daher beim Lösen der (Azin-)Safranine in concentrirter H_2SO_4 und Verdünnen der Lösung mit Wasser ein charakteristisches Farbenspiel, indem die häufig zunächst grüne Lösung (meist) durch Blau in Roth übergeht (Naphtalinabkömmlinge bilden übrigens zuweilen blauviolette einsäurige Salze). — Die einsäurigen, gut krystallisirenden Salze, welche mit Metallchloriden Doppelsalze bilden, sind mit Ausnahme der wiederum sehr schwer löslichen Nitrate, in reinem Wasser (nicht in verdünnten Säuren) und Alkohol löslich. Die Lösungen zeigen intensive Färbung und starke Fluorescenz. Die Salze besitzen einen intensiv bitteren Geschmack, welcher den Basen fehlt. Die Platindoppelsalze zeigen zuweilen die Eigenthümlichkeit, in amorpher Form auszufallen, beim Reiben oder Erwärmen aber nach kurzer Zeit in Krystalle überzugehen. In fester Form sind die Salze hygroskopisch. Eine Reihe derselben hat als Farbstoffe technische Bedeutung erlangt. Die Lösungen werden von Seide, Wolle oder Baumwolle mit rothen, violetten oder blauen Tönen fixirt.

Alle Safranine bilden bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure farblose Leukoverbindungen, die aber so unbeständig sind, dass ihre vom Zinn abgegossenen Lösungen sofort wieder gefärbt werden.

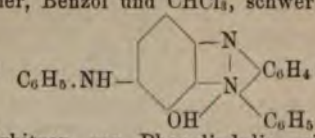
Beim anhaltenden Kochen mit alkoholischen Kali werden die Amidogruppen der Safranine durch Hydroxyle ersetzt. So wird z. B. aus Phenosafranin Safranol $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$ erhalten, eine krystallinische fast unlösliche Verbindung, welche nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt, sich dagegen in Alkalien und in Ammoniak mit carminrother Farbe zu Salzen löst.

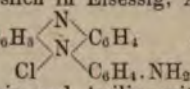
Die Hydroxyl- und die Amidogruppen der Safranine und Safranole können acetylirt werden. — Aus dem Phenosafranin $NH_2 . C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C_6H_4$ $Cl \quad C_6H_4 . NH_2$ wird durch $NaNO_2$, Alkohol und H_2SO_4 leicht eine Amidogruppe eliminirt. Die entstehende Verbindung $C_{18}H_{14}N_3 . OH$ ist den Safraninen sehr ähnlich, doch fluorescirt ihre alkoholische Lösung nicht, und ihre Basicität ist so weit herabgedrückt, dass sie aus ihren Salzlösungen leicht durch Alkalien ausgeschieden wird. Die zweite Amidogruppe des Phenosafranins lässt sich nur sehr schwer eliminiren; die Versuche haben zu keinem wohl definirten Product geführt.

Tagelanges Kochen mit Reductionsmitteln verwandelt Phenosafranin über seine Leukoverbindung hinaus in ein gelbes, nicht mehr spontan oxydirbares Reductionsproduct $C_{18}H_{19}N_3O$, welches durch Wasserstoffaddition unter gleichzeitiger Eliminirung einer Amidogruppe entsteht. Aus der neuen Verbindung tritt bei der Einwirkung von $NaNO_2$ etc. leicht die letzte Amidogruppe aus. Reactionsproduct ist der Körper $C_{18}H_{18}N_2O$ (Nietzki, Otto Ber. 21, 1595).

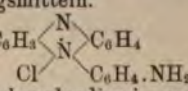
Die von den Chinoxalinen abgeleiteten Safranine sind schwächere Basen als die entsprechenden Azinabkömmlinge. Sie werden aus den Lösungen ihrer Salze durch Aetzalkalien und NH_3 gefällt. So weit die bisherigen Beobachtungen es zeigen, fluoresciren ihre Lösungen nicht. Die Lösungen in concentrirter H_2SO_4 zeigen das für die Safranine charakteri-

dation von Phenyldifurylnaphtodihydrochinoxalin mit $FeCl_3$ (Büsscher Ber. 25, 2845). Gelbe Krystalle oder grüngelbe Prismen. Schmp. 160°. Leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

Verbindung  . Entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen von Phenylindulin mit Salzsäure auf 160—170° (O. Fischer, Hepp Ann. 266, 251). Braune Krystallkrusten oder Blättchen (aus Benzol). Schmp. 218°. Löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol ohne Fluorescenz.

Phenosafranin  . Bei der Oxydation eines Gemenges von Paraphenylendiamin und Anilin mit $K_2Cr_2O_7$ (Witt, Katalog für die Pariser Weltausstellung, vgl. Ber. 16, 466; Bindschedler Ber. 16, 870; Nietzki Ber. 16, 466; Witt Ber. 19, 3123; Nietzki, Otto Ber. 21, 1593); beim 3stündigen Erhitzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit Nitrobenzol, Eisenfeile und der für 2H theoretischen Menge Salzsäure auf 180° (Barbier, Vignon Compt. rend. 105, 939 ff. Cantharidengrüne flache Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem; fast unlöslich in verdünnter Salzsäure. Die freie Base (aus dem Sulfat durch Baryt, Krystalle) $C_{18}H_{16}N_4O$ (Ber. 21, 1593) verliert beim wiederholten Umkrystallisiren aus heissem Wasser ein H_2O. Sie ist in Wasser schwer, leicht in Alkohol löslich, fast unlöslich in Aether. Die einsäurigen Salze werden nicht durch Alkalien zerlegt.

Diacetylphenosafranin $C_{22}H_{21}N_4O_2Cl$. Beim Erhitzen von Phenosafranin (Chlorid) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Nietzki Ber. 16, 468). Metallglänzende braune Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Dimethylphenosafranin  . Bei der Oxydation eines Gemenges von Dimethylparaphenylendiamin und Anilin mit $K_2Cr_2O_7$ (Bindschedler Ber. 16, 869) und beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von HCl-Nitrosodimethylanilin mit Anilin (Barbier, Vignon Bull. 48, 637).

Aethylsafranine $C_{20}H_{19}N_4Cl$. 2 Isomere:

α-Derivat. Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in die mit etwas Essigsäure versetzte siedende wässerige Lösung eines Gemenges von salzsaurem Aethylparaphenylendiamin und salzsaurem Anilin (Schweitzer Ber. 19, 151). Cantharidengrüne amorphe Masse. Das Nitrat ist amorph, bronceglänzend.

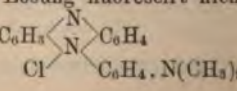
β-Derivat. Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in die siedende wässerige mit etwas Essigsäure versetzte Lösung der salzsauren Salze von Paraphenylendiamin, Anilin und Aethylanilin (Schweitzer Ber. 19, 152). Das Nitrat bildet eine dunkelgrüne krystallinische Masse.

Diäthylphenosafranin $C_{22}H_{23}N_4Cl$. 2 Isomere:

α-Derivat. Bei der Oxydation eines Gemenges der Salze von Diäthyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ und von Anilin mit $K_2Cr_2O_7$ (Nietzki Ber. 16, 470). Die alkoholische Lösung fluorescirt. Das Platinchloriddoppelsalz bildet grüne Nadeln.

β-Derivat. Bei der Oxydation eines Gemenges der Salze von p-Phenylendiamin, Anilin und Diäthylanilin mit $K_2Cr_2O_7$ (ibid.). Das HCl-Salz ist in salzsäurehaltigem Wasser leichter löslich, wie das des α-Derivats.

α-Diäthylacetylphenosafranin $C_{18}H_{13}N_4(C_2H_5)_2(C_2H_3O)Cl$. Beim Erhitzen von (salzsaurem) α-Diäthylphenosafranin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Nietzki Ber. 16, 470). Das salzsaure Salz bildet braunschillernde, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Die alkoholische Lösung fluorescirt nicht.

Tetramethylphenosafranin, Fuchsia  . Bei der

Oxydation eines Gemenges von Dimethylphenylengrün und essigsaurem Anilin mit $K_2Cr_2O_7$ in der Siedehitze (Bindschedler Ber. 16, 867). Das Chlorid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Nitrat bildet lange bräunlich-violette Krystalle.

Tetraäthylphenosafranin, Amethyst $(C_2H_5)_2N.C_6H_3\langle{}^{N}_{\dot{N}}\rangle C_6H_4$ (Cl / $C_6H_4.N(C_2H_5)_2$). Bei der Oxydation eines Gemenges von Diäthylparaphenylendiamin. Diäthylanilin und Anilin mit $K_2Cr_2O_7$ (Nietzki Ber. 16, 867). Schwarzgraues Pulver. In Wasser mit roth-violetter Farbe leicht löslich.

Diazophenosafraninchlorid $C_{18}H_{15}N_5Cl_2$. Beim Versetzen einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Phenosafranin mit $NaNO_2$ (Nietzki Ber. 16, 470). Blaue Lösung. Das Goldchloriddoppelsalz bildet feine grünlich-graue Nadeln.

Diazodiäthylphenosafraninchlorid $C_{22}H_{23}N_5Cl_2$. 2 Isomere:

α-Derivat. Beim Behandeln der mit Salzsäure versetzten Lösung von α-Diäthylphenosafranin mit $NaNO_2$ (Nietzki Ber. 16, 470). Grünlich-blaue Lösung. Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt in fast schwarzen Nadeln.

β-Derivat. In gleicher Weise aus β-Diäthylphenosafranin. Das Platindoppelsalz bildet kupferschillernde Krystalle.

Verbindung $NH_2.C_6H_3\langle{}^{N}_{\dot{N}}\rangle C_6H_4$ (Cl / NHC_6H_5). Entsteht, nach Barbier & Vignon (Bull. 48, 339) als Zwischenproduct bei der Darstellung von Phenosafranin aus p-Phenylendiamin und Anilin. Blauer Körper. Geht bei 100° in Phenosafranin über. Zerfällt durch Zinn und HCl in Anilin und Leukoamidophenazin.

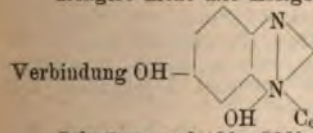
Base $C_{18}H_{14}N_3OH$. Beim Kochen einer alkoholischen, mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Phenosafranin mit einer concentrirten Lösung von $NaNO_2$ (Nietzki, Otto Ber. 21, 1590). Die Base wird aus ihren Salzen durch Alkalien abgeschieden. Das Nitrat $C_{18}H_{14}N_3.NO_3$ und Chlorzinkdoppelsalz bilden Krystalle. Ersteres ist sehr schwer löslich.

Acetylderivat $C_{18}H_{14}N_3O.C_2H_3O$. Beim Erwärmen eines Salzes der Base mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Nietzki, Otto Ber. 21, 1590). Violett. Die Salze sind gelb und schwer löslich.

Verbindung $C_{18}H_{19}N_3O$. Bei dreitägigem Kochen von Phenosafranin mit Zinkstaub und Salzsäure (Nietzki, Otto Ber. 21, 1595). Lange Nadeln (aus Wasser). Schmp. 130°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, Benzol und heissem Wasser.

Acetylderivat $C_{18}H_{18}N_3O.C_2H_3O$. Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 173° (Nietzki, Otto Ber. 21, 1596).

Verbindung $C_{18}H_{18}N_2O$. Beim Behandeln der Verbindung $C_{18}H_{19}N_3O$ mit Aethylnitrit (Nietzki, Otto Ber. 21, 1596). Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 117°. Reagirt nicht mit Essigsäureanhydrid.



Verbindung $OH-$ (Benzolring) $\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$ (?) (OH / C_6H_5). Beim Erhitzen von $NH_2.C_6H_3\langle{}^{N}_{\dot{N}}\rangle C_6H_4$ (OH / C_6H_5) mit Salzsäure auf 190—200° (O. Fischer, Hepp Ann. 266, 252). Braungelbe Prismen oder Blättchen (aus Benzol oder Alkohol). Erweicht bei 230°, schmilzt bei 280°. Löslich in concentrirten Säuren und in Aetzalkalien.

Verbindung $OH.C_6H_3\langle{}^{N}_{\dot{N}}\rangle C_6H_4$ (OH / $C_6H_4.NH_2$). Beim Erhitzen von Amidophenylindulin mit HCl auf 160—170° (O. Fischer, Hepp Ann. 266, 257). Dunkle Warzen oder kleine, grünmetallisch glänzende Blätter. Sintert bei 230°, schmilzt bei 270 bis 280°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Safranol $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$. Bei dreitägigem Kochen von Phenosofranin mit alkoholischem Kali (Nietzki, Otto Ber. 21, 1593). Messingfarbene Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Mit carminrother Farbe in Natronlauge und Ammoniak löslich, unlöslich in verdünnten Säuren.

Diacetylderivat $C_{18}H_{10}N_2(O.C_2H_3O)_2$. Beim Erwärmen von Safranol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (N, O. Ber. 21, 1594). Gelbe metallglänzende Blättchen. Unlöslich in Ammoniak.

Safranisol $CH_3O.{}^{(3)}C_6H_3\langle{}^{(2)}N\rangle{}^{(2)}C_6H_3.{}^{(4)}NH_2$. Bei der Oxydation eines Gemenges von Paraphenylendiamin und Anisidin (Kalle & Co. D. R. P. 24 229). Rother Farbstoff.

Safranin $\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}\rangle{}^{(5)}_{(4)}C_6H_2\langle{}^{(1)}N\rangle{}^{(1)}_{(2)}C_6H_3.{}^{(6)}CH_3$. Beim Behandeln von o-Toluidin mit salpetriger Säure und Oxydation des entstandenen Amidoazotoluols mit $K_2Cr_2O_7$ (Hofmann, Geyger Ber. 5, 527); bei der Oxydation der heissen wässerigen Lösung eines Gemenges der HCl-Salze von p-Toluylendiamin und von o- und p-Toluidin mit $K_2Cr_2O_7$ (Witt Ber. 12, 939; Bindschedler Ber. 13, 207; vgl. Witt Ber. 10, 874); auch beim Erhitzen von Amidoazo-o-toluol mit Nitrobenzol, Eisen und der auf 2 H berechneten Menge Salzsäure (Barbier, Vignon Compt. rend. 105, 939 ff.). Das Chlorhydrat bildet feine, röthliche, in Wasser und Alkohol lösliche, in Salzlösungen unlösliche Krystalle; die freie Base rothbraune, nach dem Trocknen metallisch glänzende Krystallmassen, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind.

Dimethylsafranin $C_{20}H_{19}N_4Cl$. Entsteht neben anderen Verbindungen beim mehrstündigen Erhitzen von Benzolazoxylidin mit Anilin auf 150° (Menton Ann. 263, 337). Wird aus der rothen Lösung durch Kochsalz als rothes Pulver abgeschieden, aus der Mutterlauge in Krystallen erhalten. In Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich.

Parasafranin $C_{20}H_{19}N_4Cl$. Beim Kochen von Mauveïn mit verdünnter Essigsäure und Bleioxyd (Perkin Chem. Soc. 35, 728). Undeutliche braunrothe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol. Das Nitrat bildet lange Nadeln mit dunkelgrünem Metallglanz und ist ziemlich schwer löslich in Wasser.

Giroflé $(CH_3)_2N.{}^{(4)}C_6H_3\langle{}^{(1)}N\rangle{}^{(1)}_{(2)}C_6H_2\langle{}^{CH_3(3)}_{CH_3(5)}$. Entsteht bei der Einwirkung von HCl-Nitrosodimethylanilin auf ein Gemenge von salzsaurem m-Xylidin mit salzsaurem p-Xylidin. Braune Paste oder graugrünes Pulver. In Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich.

Phenylsafranin $C_{28}H_{19}N_4Cl = C_6H_5NH.C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$. Beim 2 stündigen Erhitzen von Nitrosodiphenylamin mit der wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin (O. Fischer, Hepp Ber. 21, 2620). Identisch (?) mit dem von Perkin (Chem. Soc. 35, 725) bei der Oxydation von reinem Anilin erhaltenen Pseudomauveïn. Bronceglänzende Nadeln. Das Carbonat krystallisirt mit einem Molecül Wasser in bronceglänzenden Prismen.

Piperidinsafranin. Beim Kochen der Lösung eines Gemenges der HCl-Salze von Amidophenylpiperidin und Anilin mit $K_2Cr_2O_7$ (Lellmann, D. R. P. 46 938).

δ-Methyl-(α-β)-naphtophenazoniumhydroxyd $C_{10}H_6\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$. Beim Erhitzen von ($\alpha$-$\beta$)-Naphtophenazin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 140—150° (O. Fischer, Busch Ber 24, 2679). Rothgelbe flache Prismen oder concentrische Nadeln. In Aether und Benzol mit bräunlich grüner Fluorescenz löslich. Das Jodhydrat bildet braunrothe, in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz schwer lösliche Blätter.

Neutralblau $C_{16}H_6\langle{}^{(\alpha)}N\rangle{}^{(1)}_{(2)}C_6H_3.N(CH_3)_2(4)$. Beim Eintragen von Nitroso-

dimethylanilin in die heisse Eisessiglösung von Phenyl-β-naphtylamin (Witt Ber. 21, 723; D. R. P. 19 224). Braunes Pulver. In Wasser mit violetter Farbe leicht löslich.

Verbindung $C_{10}H_6\langle{}^{(\alpha)N}_{(\beta)N}\rangle{}^{(1)}_{(2)}C_6H_3 . N(CH_3)_2(^4)$. Beim Eintragen von HCl-Nitroso-

$Cl\diagup\diagdown{}_{(1)}C_6H_4 . CH_3(_4)$

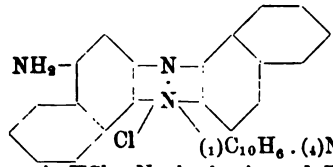
dimethylanilin in die heisse Eisessiglösung von Paratolylnaphtylamin (Witt Ber. 21, 724). Lange, feine, metallisch violettglänzende Nadeln. In reinem Wasser mit violetter, in Alkohol mit rother Farbe und orangerother Fluorescenz löslich. Das Nitrat ist in Wasser unlöslich.

Basler Blau $(^4)(CH_3)_2N . C_6H_3\langle{}^{(1)N}_{(2)N}\rangle{}^{(\alpha)}_{(\beta)}C_{10}H_6$. Bei der Einwirkung von

$Cl\diagup\diagdown{}_{(1)}C_6H_4 . CH_3(^4)$

HCl-Nitrosodimethylanilin auf Ditolylnaphtylendiamin (Annaheim Ber. 20, 1373). Braunes Krystallpulver. In Wasser mit blauvioletter Farbe löslich. Aehnliche Farbstoffe s. D. R. P. 40 886.

Magdalaroth



. Beim Erhitzen von Amidoazo-

naphtalin mit HCl-α-Naphtylamin und Eisessig (Hofmann Ber. 2, 374, 412; Julius Ber. 19, 1365) oder beim Zusammenschmelzen von Amidoazonaphtalin, α-Naphtylamin und salzsaurem Naphtylendiamin (Witt D. R. P. 40868). Grüne metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit NaOH nicht zerlegt.

δ-Phenylphenanthro-(α-β)-naphtazoniumhydroxyd $C_{14}H_5\langle{}^{N}_{N}\rangle{}^{(\alpha)}_{(\beta)}C_{10}H_6$. Beim Er-

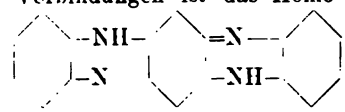
$OH\diagup\diagdown C_6H_5$

hitzen der essigsauren Lösung von β-Phenylnaphtylendiamin mit Phenanthrenchinon (Witt Ber. 20, 1185). Die Base (aus dem Nitrat durch Kochen mit Alkalien) ist mit gelber Farbe in Aether löslich. Das Nitrat bildet dichroïtische (rothgelb und cantharidengrün) Nadeln oder dicke Prismen, ist kaum löslich in Wasser, leichter in Alkohol mit rothgelber Farbe.

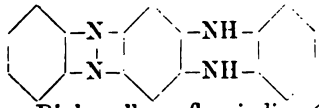
η) Fluorindine.

Mit dem gemeinsamen Namen Fluorindine sind von Caro einige intensiv gefärbte, krystallinische, stark fluorescirende Farbstoffe bezeichnet worden, die in nächsten Beziehungen zu den Verbindungen der Azin- und Indulinreihe stehen.

Die einfachste der hierher gehörenden Verbindungen ist das Homofluorindin, das durch die Constitutionsformel

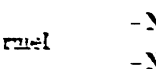


oder



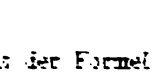
ausgedrückt wird. Ein Homologes desselben ist das Diphenylhomofluorindin (ursprünglich Fluorindin genannt), dem

seiner Entstehung nach die Formel



$$\begin{matrix} -N\,C_6H_5- & =N- \\ -N= & -N\,C_6H_5- \end{matrix}$$

zuertheilt werden muss. Im dritten genauer bekannten Fluorindinkörper ist der mittlere Benzolkern durch den Chinonrest ersetzt; die Verbindung,



Chinonhomofluorindin, entspricht der Formel

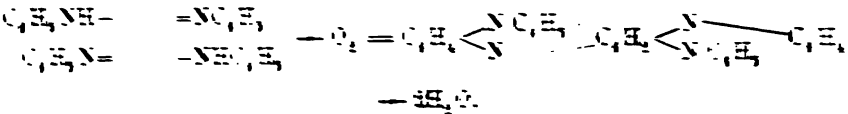
$$\begin{matrix} & O & \\ -NH- & & =N- \\ -N= & & -NH- \\ & O & \end{matrix}$$

O. Fischer, Hepp Ber. 23, 2789.

Allgemein entstehen Fluorindine beim stärkeren Erhitzen oder bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Induline.

Fluorindin selbst (Diphenylhomofluorindin) ist in ganz ähnlicher Weise aus dem als Zwischenproduct bei der Darstellung von Indulinen aus Amidoazokörpern entstehenden Azophenin beim andauernden Erhitzen für sich oder mit Zinkstaub erhalten worden (Witt Ber. 11, 1309; O. Fischer, Hepp Ber. 23, 2790).

Die Reaction verläuft unter dem oxydirenden Einfluss der Luft nach folgender Gleichung



$$\begin{matrix} C_6H_5NH- & =NC_6H_5 \\ C_6H_5N= & -NHC_6H_5 \end{matrix} - O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N\,C_6H_5 \\ \diagdown N \end{matrix} > C_6H_2 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N\,C_6H_5 \end{matrix} C_6H_4$$

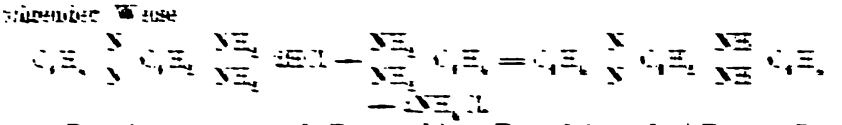
$$- 2H_2O.$$

Homofluorindin entsteht beim Erhitzen von salzsaurem as-Diamidophenazin mit o-Phenylendiamin auf 200—210° (Carb. s. Fehling's Handwörterbuch; O. Fischer, Hepp Ber. 23, 2791).

Die nach 10—15 Minuten beendete Umsetzung vollzieht sich in folgender Weise

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} 2HCl - \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} C_6H_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{matrix} C_6H_4$$

$$- 2NH_4Cl.$$



Die oben an erster Stelle angeführte Formel ist jedenfalls mit dieser tautomer.

In geringerer Menge bildet sich Homofluorindin beim Erhitzen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit der Base selbst oder beim Erhitzen des Salzes mit Anilin (O. Fischer, Hepp).

Chinonhomofluorindin bildet sich durch spontane Oxydation, wenn

das durch Reduction von Chinonorthonitranilid $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NH- \end{matrix} \begin{matrix} \diagup -NH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} C_6H_4$

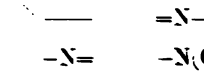
mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr bei 170° gebildete farblose Product der Luft ausgesetzt wird (Lencester Ber. 23, 2794).

Die Fluorindine bilden grüne glänzende Krystalle, welche theilweise

unzersetzt, mit violetten Dämpfen sublimiren und von allen Lösungsmitteln sehr schwer und nur bei tagelangem Kochen gelöst werden. Die alkoholischen Lösungen sind intensiv feuerroth und zeigen prächtige gelbrothe Fluorescenz. Versetzt man dieselben mit Mineralsäuren, so nehmen sie blaue Farbe und braunrothe Fluorescenz an. Diese Färbung ist für die Lösungen der Salze der Fluorindinsalze charakteristisch. In festem Zustande bilden dieselben brongeglänzende Krystalle, lösen sich sehr schwer in Alkohol und sind in Wasser unlöslich. Der schwach basischen Natur der Fluorindine entsprechend dissociiren die Salze leicht.

Durch concentrirte Salzsäure wird Fluorindin selbst bei 250° nicht verändert, von concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 200° nur theilweise angegriffen.

Ein ähnliches Product Carbazolfluorindin



ist beim Erhitzen oder durch Oxydation von Phenylindulin erhalten worden (O. Fischer, Hepp Ann. 262, 260). Es ist den im Vorstehenden behandelten Verbindungen in der Fluorescenz ähnlich, für sich aber blau gefärbt.

---

3. Induline.

Unter dem Namen Induline sind seit längerer Zeit eine Anzahl von blauen, violetten, grauen und schwarzen Farbstoffen bekannt, welche ziemlich ausgedehnte praktische Verwendung gefunden haben.

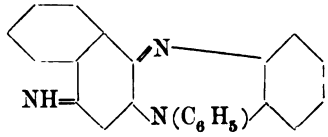
Die Constitution dieser technischen Producte war bis vor wenigen Jahren vollständig unaufgeklärt; erst in neuester Zeit ist es vorzugsweise durch die eingehenden Untersuchungen von O. Fischer und Hepp gelungen, die Zusammensetzung der Verbindungen festzustellen.

Die genannten Forscher zeigten, dass die Induline dem allgemeinen Schema $R^2N{=}R{<}\begin{matrix}N\\NR^1\end{matrix}{>}R$ entsprechend zusammengesetzt sind, also sich von der tautomeren Chinonform der Amidoazine durch Substitution der Imidgruppe des Condensationskerns ableiten.

Die mit R bezeichneten seitlichen Ringe des dreikernigen Systems stellen Reste aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Naphtalin etc. oder deren Substitutionsproducte dar. R^1 wird in den bisher bekannten Indulinen ebenfalls von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol und Toluol), R^2 im einfachsten Fall von Wasserstoff, in allen anderen von aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten oder Derivaten derselben dargestellt.

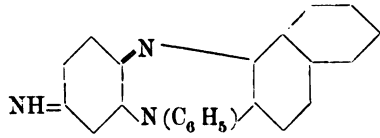
Stammform der Reihe ist das Indulin von welchem sich die Klasse der Benzolindaline ableitet, [illegible] Benzol

kerns desselben ein Naphtalinkern, so werden drei isomere Stammformen der neuen Reihe möglich, von denen zwei, das Rosindulin



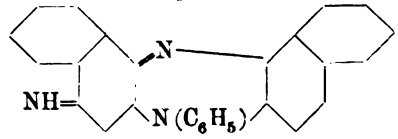
(für sich)

und das Isorosindulin



(nur in seinen Derivaten) bekannt sind.

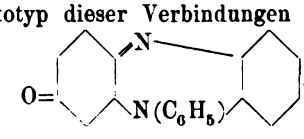
Wenn beide Benzolkerne des Indulins durch Naphtalinreste ersetzt sind, so sieht die Theorie ebenfalls drei isomere Naphtinduline voraus, von denen aber nur das der Formel



entsprechende erhalten worden ist.

Von Derivaten dieser Verbindungen sind vorzugsweise solche bekannt, welche durch Eintritt aromatischer Kohlenwasserstoffreste oder deren Amidosubstitutionsproducte in die Chinonimidgruppe der Stammformen gebildet werden. Die Phenylgruppe des Condensationskerns ist durch den Tolylrest ersetzt werden. Als Substituenten der Seitenkerne treten vorzugsweise Amido-, substituirte Amido- und Hydroxylgruppen auf.

Wenn an Stelle der Chinonimidgruppen in der Stammform ein (Chinon-) Sauerstoffatom tritt, so entstehen Indone, unter denen den Indulinen entsprechend Benzolindone, Rosindone, Isorosindone und Naphtindone unterschieden werden. Prototyp dieser Verbindungen ist Benzolindon



Ein analoges Product ist die Verbindung $O=C_{10}H_5\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown N(CH_3) \diagup\end{matrix}C_6H_4$.

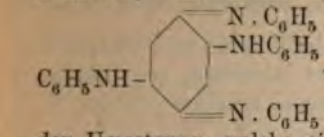
1. Nach der ältesten und in der Technik vielfach angewendeten Methode entstehen Induline beim Erhitzen von Amidoazokörpern mit einem Gemenge von primären aromatischen Aminen und den salzsauren Salzen derselben.

Die Reactionen verlaufen sehr complicirt unter Bildung einer ganzen Anzahl von Producten. Unter ihnen finden sich stets als intermediäre Producte der Indulinsynthese Chinonanilide.

Schmilzt man z. B. Amidoazobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin zusammen, so entstehen je nach den Versuchsbedingungen Indulin

$NH=C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown N(C_6H_5) \diagup\end{matrix}C_6H_4$; Amidophenylindulin

$C_6H_5N=C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown N(C_6H_4 . NH_2) \diagup\end{matrix}C_6H_4$.

die Induline $C_{30}H_{23}N_5$ (Anilidoamidophenylindulin?), $C_{36}H_{27}N_5$ (Anilidophenylamidophenylindulin), Azodiphenylblau $(C_{18}H_{15}N_3)_n$ und Azophenin. Letzteres, das Zwischenproduct der Synthese entspricht der Formel  . Die Verbindung entsteht als primäres Product der Umsetzung, welche sich unter Abspaltung von Ammoniak und Wasserstoff vollzieht. Vermuthlich beruht die Reaction auf der oxydirenden Wirkung des Amidoazobenzols, welches dabei selbst in p-Phenylendiamin und Anilin gespalten wird.

Mit diesen beiden Basen tritt das Azophenin beim weiteren Erhitzen unter Indulinbildung in Reaction.

Freies Azophenin reagirt mit den genannten Basen ziemlich schwer und es ist deshalb zweckmässig, die Reaction durch rasches Erhitzen so zu leiten, dass das Chinonanilid bereits im Entstehen in Indulin umgewandelt wird.

Wird die Operation sehr vorsichtig ausgeführt und ein Gemenge von 1,6 Th. Amidoazobenzol mit 4 Th. Anilin und 3,2 Th. HCl-Anilin bis zum Eintritt der Blaufärbung und dann noch weitere 10 Minuten auf 160° erhitzt, so entsteht neben reichlicheren Mengen Amidophenylindulins die Stammform der Gruppe, das Indulin (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 838).

Amidophenylindulin entsteht als Hauptproduct bei Anwendung einer geringeren Menge von salzsaurem Anilin (Farbwerke Höchst D. R. P. 50534).

Bei andauerndem Erhitzen der Schmelze entstehen als Hauptproducte die Induline $(C_{18}H_{15}N_3)_n$ und $C_{30}H_{23}N_5$ neben geringen Mengen des Indulins $C_{36}H_{27}N_5$.

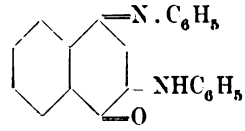
Die Umwandlung des Azophenins in die verschiedenen Induline ist in ihren einzelnen Phasen bisher nicht genügend aufgeklärt. Vielleicht geht der Bildung der höheren Glieder der Indulinreihe stets die Bildung der Stammform voraus, welche beim weiteren Erhitzen mit aromatischen Basen sehr befähigt ist, sowohl die Chinonimidgruppe, wie Wasserstoffatome des Benzolkerns gegen Reste des Anilins, Toluidins, Phenylendiamins etc. auszutauschen (s. unten).

Phenylindulin, welches aus der Schmelze nicht isolirt worden ist, entsteht leicht beim 12stündigen Erhitzen von salzsaurem Azophenin, dem von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure zugesetzt wird, auf 160° und wird auch aus Amidophenylindulin durch $NaNO_2$, Alkohol und Schwefelsäure gewonnen (O. Fischer, Hepp Ann. 256, 261; Ann. 262, 258 und 259).

Ein phenylirtes Amidophenylindulin $C_{30}H_{22}N_4$ bildet sich beim andauernden Erhitzen von Phenylamidoazobenzol mit Anilin, salzsaurem Anilin und Alkohol auf 150—160° (O. F., H. Ann. 266, 261).

In ganz analoger Weise werden amidirte Benzolazonaphtalinkörper in Rosinduline verwandelt. Erhitzt man z. B. HCl-Benzolazo-α-naphtylamin mit 2 Th. Anilin und Alkohol unter Druck auf 160—170°, so bildet sich Rosindulin $NH{=}C_{10}H_5{\leqslant}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$ (als Nebenproduct tritt Rosindon auf); wird Benzolazo-α-äthylnaphtylamin in gleicher Weise

behandelt, so entsteht Aethylrosindulin $C_2H_5N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$. Phenylrosindulin $C_6H_5N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$ wird beim raschen Erhitzen von HCl-Benzolazo-α-naphtylamin (bei 140—150°), Benzolazo-β-naphtol, Benzolazo-phenyl-β-naphtylamin (bei 170—180°) und ähnlichen zur Bildung von Anilidonaphtochinonanil befähigten Verbindungen erhalten (O. F., H. Ann. 256, 236—241).

[Anilidonaphtochinonanil  vertritt hier die Stelle des

Azophenins. Wird die Schmelze in niederer Temperatur ausgeführt, so geht diese Verbindung in Trianilidonaphtalin über, das mit einem Molecül Anilin das beständige Tetranilidonaphtalin bildet (Ann. 256, 251). Beim Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin entsteht als erstes Zwischenproduct Benzolazo-α-phenylnaphtylamin (Ann. 262, 238).]

Wird salzsaures Benzolazodinaphtylamin mit 2 Th. Anilin und 4 Th. Alkohol auf 160—170° erhitzt, so entstehen neben einander Naphtylrosindulin $C_{10}H_7N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$ und Phenylnaphtindulin $C_6H_5N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_{10}H_6$ (Ann. 256, 247). Erhitzt man salzsaures Amidoazo-α-naphtylamin mit 2 Th. Anilin und 1 Th. HCl-Anilin zunächst auf 130°, dann auf 150—180°, so bilden sich neben einander Phenylrosindulin und Phenylnaphtindulin (Ann. 262, 240).

Anilidophenylnaphtindulin $C_6H_5N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_{10}H_5.NHC_6H_5$, Naphtylblau, entsteht als Nebenproduct der Phenylrosindulinschmelze beim raschen Erhitzen von HCl-Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin auf 140—150° (Ann. 262, 237); erhitzt man dagegen salzsaures Benzolazo-α-naphtylamin mit einem Theil salzsaurem α-Naphtylamin und 10 Theilen Anilin, so tritt die Rosindulinbildung fast ganz zurück und als Hauptproducte der Reaction lassen sich drei Naphtinduline isoliren, die Stammsubstanz des Naphtylblau's, Phenylnaphtindulin

$$C_6H_5N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_{10}H_6,$$

Naphtylblau selbst und das als Naphtylviolett

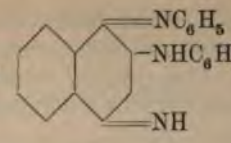
$$NH{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_{10}H_5 \cdot NHC_6H_5$$

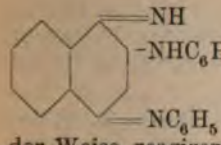
bezeichnete Anilidoderivat des (α-β-)-Naphtindulins

$$\left(NH{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_{10}H_6\right)$$

(Ann. 272, 331).

Als Zwischenproducte dieser Reaction können nach Fischer und Hepp (Ann. 272, 340), ohne dass andere Möglichkeiten damit ausgeschlossen werden

sollen, die isomeren Anilidonaphtochinonimide  und

 angenommen werden, welche mit Naphtylamin in folgender Weise reagiren:

$$NH{=}C_{10}H_5\leqslant^{NC_6H_5}_{NHC_6H_5} + C_{10}H_7 . NH_2 = NH{=}C_{10}H_5\leqslant^{N}_{N(C_6H_5)}\!\!>C_{10}H_6$$

$$+ C_6H_5 . NH_2 + H_2 \text{ und } C_6H_5N{=}C_{10}H_5\leqslant^{NH}_{NHC_6H_5} + C_{10}H_7 . NH_2$$

$$= C_6H_5N{=}C_{10}H_5\leqslant^{N}_{N(C_6H_5)}\!\!>C_{10}H_6 + NH_3 + H_2.$$

(Der frei werdende Wasserstoff reducirt ein zweites Imidmolecül.) Die entstandenen Producte treten weiterhin unter dem oxydirenden Einfluss des intermediär entstehenden Imids mit je einem Molecül Anilin in Reaction und bilden Naphtylviolett und Naphtylblau.

$$NH{=}C_{10}H_5\leqslant^{N}_{N(C_6H_5)}\!\!>C_{10}H_6 + NH_2 . C_6H_5$$

$$= NH{=}C_{10}H_5\leqslant^{N}_{N(C_6H_5)}\!\!>C_{10}H_5 . NHC_6H_5 + H_2$$

$$C_6H_5N{=}C_{10}H_5\leqslant^{N}_{N(C_6H_5)}\!\!>C_{10}H_6 + NH_2 . C_6H_5$$

$$= C_6H_5N{=}C_{10}H_5\leqslant^{N}_{N(C_6H_5)}\!\!>C_{10}H_5 . NHC_6H_5 + H_2.$$

Naphtylblau wird auch beim directen Erhitzen der Lösung von einem Theil HCl-Benzolazophenyl-α-naphtylamin in 2 Theilen Phenol auf 120—150° unter Abspaltung von Salmiak erhalten (Ann. 272, 339; Kalle & Co. D. R. P. 63181).

In der Technik sind diese Darstellungsmethoden auf eine grosse Anzahl von Amidoazokörpern einerseits und aromatischer Mono- und Diamine anderseits ausgedehnt worden. An Stelle der Azo- sind ferner Azoxy- und Disazokörper (D. R. P. 57167 und D. R. P. 59139), an Stelle der aromatischen Basen Phenole (ein- und mehrwerthige, Halogen- und Nitrophenole, Phenolsulfosäuren), Phenolsäuren und Chinone (D. R. P. 18360) verwendet worden; ebenso sind Azophenin, Azotolin und Anilidonaphtochinonanil mit einer ganzen Reihe von Amidokörpern verschmolzen worden.

Auch in wässeriger Lösung reagirt Amidoazobenzol mit Anilin unter Indulinbildung. Kocht man die neutrale Lösung der salzsauren Salze der Componenten einige Zeit, so entstehen neben complicirten, in Wasser unlöslichen Farbstoffen Amidophenylindulin $C_{24}H_{18}N_4$ und Indulin $C_{18}H_{13}N_3$.

holische Lösung der Componenten unter Zusatz von concentrirter HCl auf dem Wasserbade erwärmt wird (O. Fischer, Hepp Ann. 272, 325); in gleicher Weise entsteht aus Nitrosodiphenylamin und 2, 7-Diphenylnaphtylendiamin Anilidophenylisorosindulin $C_6H_5N{=}C_{10}H_5\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_5 . NHC_6H_5$ (Ann. 272, 327).

Die Chinonimidgruppe des entstehenden Indulins wird bei fast allen diesen Reactionen (vgl. jedoch Ann. 272, 315) von der Amidogruppe des Nitrosokörpers geliefert. Nitrosodimethylanilin $(CH_3)_2N . C_6H_4 . NO$, dessen tertiärer Ammoniakrest zur Imidbildung nicht befähigt ist, bildet daher analoge Ammoniumsalze wie

$$(CH_3)_2Cl{>}N{=}C_6H_4\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_6 \text{ und}$$

$$(CH_3)_2Cl{>}N{=}C_6H_4\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_5 . NHC_6H_5,$$

aus denen ähnlich constituirte Basen abgeschieden werden können (Ann. 272, 323 und 329).

Wird Nitroso-α-dinaphtylamin mit 2 Theilen Anilin und 1 Theil HCl-Anilin erhitzt, so entstehen neben einander Naphtylrosindulin und Phenylnaphtindulin.

Die Bildung der Naphtinduline aus Nitrosobasen vollzieht sich bei der Einwirkung von Nitroso-β-naphtylamin auf ein Gemenge von α-Naphtylamin und Anilin. Je nach den eingehaltenen Bedingungen werden verschiedene, meist zahlreich neben einander entstehende Producte erhalten.

Als Hauptproduct entstehen Naphtylblau und Naphtylviolett, wenn 1 Theil Nitroso-β-naphtylamin mit 2 Theilen HCl-α-Naphtylamin und 10 Theilen Anilin auf 100° erhitzt wird (O. F., H. Ann. 272, 334). (Ueber Herstellung von Indulinen aus Azophenin etc. und Nitrosoverbindungen tertiärer Aniline s. D. R. P. 55229). In der Mutterlauge findet sich Phenylrosindulin und Anilidonaphtochinonanil (Ann. 272, 346). Erhitzt man das Gemisch langsam und nur auf niedere Temperaturen, so werden Naphtazine gebildet.

Von den Nitrosoderivaten der Naphtole liefert nur α-Nitroso-β-naphtol Naphtinduline und zwar entsteht beim Zusammenschmelzen der Verbindung mit salzsaurem α-Naphtylamin und Anilin ein Gemenge von Naphtylviolett und Naphtylblau. In alkoholischer Lösung entstehen dagegen Induline nur in ganz unbedeutender Menge neben reichlichen Quantitäten von Chinonaniliden (Ann. 272, 352).

3. Bei den vorstehend behandelten allgemeinen Methoden zur Darstellung von Indulinen ist wiederholt darauf Bezug genommen, dass die Induline befähigt sind, bei höheren Temperaturen mit aromatischen Basen zu reagiren, wobei höher moleculare Induline gebildet werden, welche durch Austausch der Imid- oder substituirten Imidgruppe der Farbstoffe gegen höher moleculare oder mehrfach amidirte Basenreste, oder durch Eintritt substituirter Amidogruppen an Stelle von Wasserstoffatomen der Benzol-(Naphtalin-)kerne gebildet werden.

Erhitzt man z. B. Phenylrosindulin mit Para- oder Orthotoluidin unter Druck längere Zeit auf 160—170°, so wird die Gruppe $C_6H_5N{=}$ des Indulins

durch den Rest $C_7H_7N=$ (Para bezw. Ortho) ersetzt. Die Umsetzung verläuft in folgender Weise:

$$C_6H_5N=C_{10}H_5\langle\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\rangle C_6H_4 + C_7H_7 . NH_2$$
$$= C_7H_7N=C_{10}H_5\langle\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\rangle C_6H_4 + C_6H_5 . NH_2$$

(O. F., H. Ann. 272, 318).

In gleicher Weise tauscht Phenylrosindulin die Gruppe $C_6H_5N=$ gegen die Gruppe $NH_2 . C_6H_4 . N=$ aus, wenn es in alkoholischer Lösung mit 2 Theilen Paraphenylendiamin und $1^1/_2$ Theil salzsaurem Paraphenylendiamin unter Druck auf 160° erhitzt wird (O. F., H. Ber. 23, 840).

Erhitzt man salzsaures Amidophenylindulin

$$C_6H_5N=C_6H_3\langle\begin{matrix}N\\N(C_6H_4 . NH_2)\end{matrix}\rangle C_6H_4$$

mit 2 Theilen Anilin einige Stunden auf 150—160°, so wird es in Phenylamidophenylindulin und Anilidophenylamidophenylindulin $C_{30}H_{21}N_4 . NHC_6H_5$ verwandelt (Ann. 266, 259).

Ebenso wird das rothe Phenylrosindulin beim 20stündigen Kochen mit einem Gemenge von Anilin und salzsaurem Anilin in blaue Producte umgewandelt, welche vermuthlich durch Eintritt von Anilidogruppen in die Kohlenstoffkerne des Indulins gebildet werden (Ann. 272, 319).

Dieses Verhalten der Induline wird in der Technik vielfach (vgl. D. R. P. 50819; 54617; 57346) benutzt, um durch Verschmelzen der einfacheren spritlöslichen Induline mit Meta- und besonders Paradiaminen zu wasserlöslichen Farbstoffen zu gelangen.

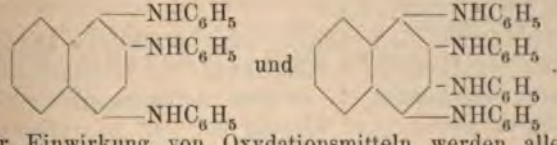
4. In ganz ähnlicher Weise zeigen auch die Indone die Fähigkeit, ihre Chinonsauerstoffatome gegen Reste aromatischer Amine auszutauschen.

So bildet z. B. Rosindon beim Erhitzen mit einem Gemisch von Anilin und salzsaurem Anilin auf 120—140° Phenylrosindulin, entsprechend der Gleichung:

$$O=C_{10}H_5\langle\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\rangle C_6H_4 + NH_2 . C_6H_5 = C_6H_5N=C_{10}H_5\langle\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}\rangle C_6H_4 + H_2O.$$

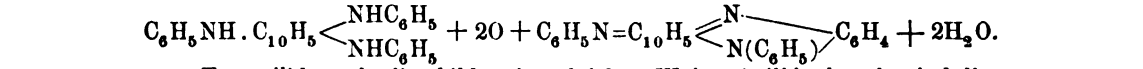
In gleicher Weise wird aus Rosindon und p-Toluidin p-Tolylrosindulin gebildet (Ann. 256, 242).

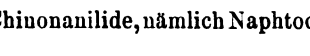
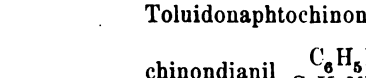
5. Als Zwischenproduct bei der Darstellung von Phenylrosindulin und Trimethylphenylrosindulin aus Nitrosoäthyl-α-naphtylamin und Anilin bez. Toluidin entstehen, wie vorher erwähnt, Trianilidonaphtalin und Tritoluidonaphtalin. Das erstere setzt sich leicht mit einem Molecül Anilin zum Tetranilidonaphtalin um. Die Constitutionen dieser Verbindungen entsprechen den Formeln:



Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln werden alle drei Körper leicht in Induline verwandelt. Die Umsetzung kann mit Kaliumbichromat und Eisessig, bequemer durch Kochen der benzolischen Lösungen der Ver-

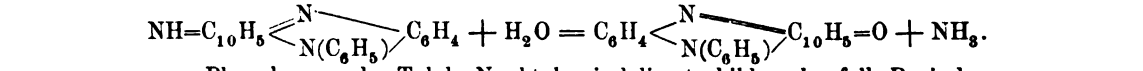
bindungen mit gelbem Quecksilberoxyd übergeführt werden. Die Trisubstitutionsproducte gehen hierbei unter Abspaltung von 4H-Atomen in Phenylrosindulin bezw. Trimethylphenylrosindulin über:



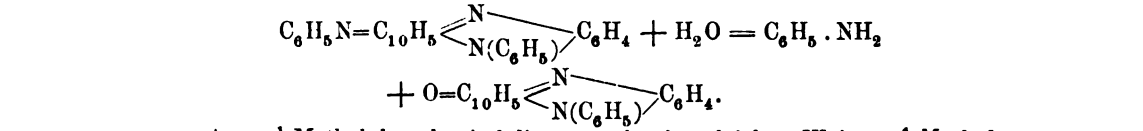
Tetranilidonaphtalin bildet in gleicher Weise Anilidophenylrosindulin. Als Nebenproducte entstehen die unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen gebildeten Chinonanilide, nämlich Naphtochinondianil  , Toluidonaphtochinonditoluid  und Dianilidonaphtochinondianil ; aus Tetranilidonophtalin wird zugleich ein sauerstoffhaltiges Product, vielleicht Dianilidonaphtochinon gebildet (O. F., H. Ann. 256, 246, 252; Ann. 262, 246).

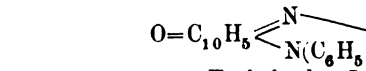
6. Die zur Synthese der Induline mehrfach verwendeten sauerstoffhaltigen Indone werden fast ausschliesslich aus den Indulinen gewonnen. Erhitzt man die Indulinbasen in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden lang mit concentrirter Salzsäure und etwas Eisessig auf 170—210°, so wird die Imid- oder substituirte Imidgruppe derselben abgespalten und unter Indonbildung durch Sauerstoff ersetzt. Die Umsetzung erfolgt glatt und leicht bei den Rosindulinen, Isorosindulinen und Naphtindulinen, weniger glatt bei den Benzolindulinen.

Erhitzt man z. B. Rosindulin mit concentrirter HCl und etwas Eisessig auf 160—180°, so entsteht Rosindon unter Abspaltung von Ammoniak nach folgender Gleichung:



Phenyl-, o- und p-Tolyl-, Naphtylrosindulin etc. bilden ebenfalls Rosindon; als zweites Spaltungsproduct treten Anilin, Toluidin und Naphtylamine auf, z. B.:



Aus p¹-Methylphenylrosindulin entsteht in gleicher Weise p¹-Methylrosindon  ; aus Phenylnaphtindulin Naphtindon .

Enthält das Indulin noch Amido- oder substituirte Amidogruppen, so werden dieselben bei energischer Einwirkung der Salzsäure zugleich gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht, z. B. geht Anilidophenylisorosindulin beim 6stündigen Erhitzen mit HCl und Eisessig auf 180° in Oxyisorosindon über.

Bei weniger starkem Reactionsverlauf entstehen zunächst Amido- (Anilido etc.) substituirte Indone, da die Amidgruppen schwieriger umgesetzt werden als die Imidreste.

So bildet Anilidonaphtindulin (Naphtylviolett) oder Anilidophenylnaphtindulin (Naphtylblau) beim 20stündigen Erhitzen mit 50%iger Essigsäure auf 200° Anilidonaphtindon $O{=}C_{10}H_5{<}{\overset{N}{\underset{N(C_6H_5)}{}}}{>}C_{10}H_5 . NHC_6H_5$, während beim Erhitzen der Induline mit Eisessig und Salzsäure direct Oxynaphtindon $O{=}C_{10}H_5{<}{\overset{N}{\underset{N(C_6H_5)}{}}}{>}C_{10}H_5 . OH$ entsteht.

Eigenthümlich ist die Umwandlung des Amidophenylrosindulins

$$C_6H_5N{=}C_{10}H_5{<}{\overset{N}{\underset{N(C_6H_5)}{}}}{>}C_6H_3 . NH_2.$$

Als primäres Product entsteht hier beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Anilin Oxyisorosindulin, das vermuthlich in folgender Weise gebildet wird:

$$C_6H_5N{=}C_{10}H_5{<}{\overset{N}{\underset{N(C_6H_5)}{}}}{>}C_6H_3 . NH_2 + 2H_2O$$

$$= OH . C_{10}H_5{<}{\overset{N}{\underset{OH}{\overset{\cdot}{N}}}}{>}{\overset{C_6H_3 . NH_2}{\underset{C_6H_5}{}}} + NH_2C_6H_5$$

$$OH . C_{10}H_5{<}{\overset{N}{\underset{OH}{\overset{\cdot}{N}}}}{>}{\overset{C_6H_3 . NH_2}{\underset{C_6H_5}{}}} = OH . C_{10}H_5{<}{\overset{N}{\underset{N(C_6H_5)}{}}}{>}C_6H_3{=}NH + H_2O.$$

Beim weiteren Erhitzen mit Salzsäure setzt sich das gebildete Oxyisorosindulin in Oxyiso(?)rosindon um.

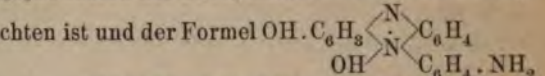
Wesentlich complicirter verläuft die Spaltung der Benzolinduline.

Wird Phenylindulin mit Eisessig und Salzsäure 5—6 Stunden auf 160—170° erhitzt, so erhält man 4, steigert man die Temperatur auf 190—200°, so resultiren 3 Spaltungsproducte. Unter diesen findet sich stets in geringer Menge ein mit braunrother Fluorescenz löslicher Körper, der offenbar zu den Fluorindinen gehört. Ein zweites Reactionsproduct ist das Salz einer durch den Anilinrest substituirten Azoniumbase $C_{24}H_{19}N_3O$, welche aus dem Phenylindulin durch Wasseraddition in folgender Weise gebildet wird:

$$C_6H_5N{=}C_6H_3{<}{\overset{N}{\underset{N(C_6H_5)}{}}}{>}C_6H_4 + H_2O = C_6H_5NH . C_6H_3{<}{\overset{N}{\underset{OH}{\overset{\cdot}{N}}}}{>}{\overset{C_6H_4 .}{\underset{C_6H_5}{}}}$$

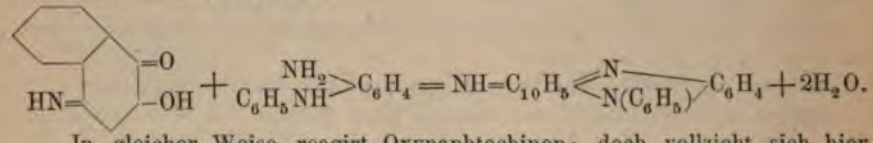
Diese Verbindung wird beim Erhitzen mit concentrirter HCl in ein Oxyderivat $C_{18}H_{14}N_2O_2 = OH . C_6H_3{<}{\overset{N}{\underset{OH}{\overset{\cdot}{N}}}}{>}{\overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_5}{}}}$ verwandelt und ist in Folge dessen unter den bei höherer Temperatur auftretenden 3 Spaltungsproducten nicht mehr vorhanden. Der Körper $C_{18}H_{14}N_2O_2$ findet sich in dem sauren Filtrat des Rohrinhalts und wird von dem vierten Reactionsproduct durch seine Alkalilöslichkeit getrennt. Dieses letzte Product endlich ist ein völliges Analogon der Rosindone; es ist das der Formel $O{=}C_6H_3{<}{\overset{N}{\underset{N(C_6H_5)}{}}}{>}C_6H_4$ entsprechende Benzolindon.

Amidophenylindulin $C_6H_5N{=}C_6H_3{<}{\overset{N}{\underset{N(C_6H_4 . NH_2)}{}}}{>}C_6H_4$ liefert

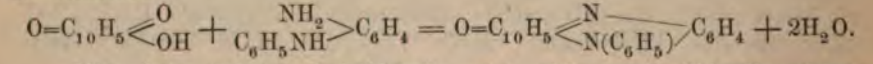
beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 160—170° kein eigentliches Indon. Als Reactionsproducte sind ein fluorindinähnlicher Körper, eine fast schwarze, schwerlösliche, nicht näher untersuchte Verbindung, Anilin und eine alkalilösliche Substanz $C_{18}H_{15}N_3O_2$ erhalten worden, welche als Amidoderivat des unter den Spaltungsproducten des Phenylindulins auftretenden Oxykörpers $C_{18}H_{14}N_2O_2$ zu betrachten ist und der Formel  entspricht (O. Fischer, Hepp Ann. 256, 238; 243, 248; Ann. 262, 238, 242, 257; Ann. 266, 250, 254, 257, 258; Ann. 272, 321, 328, 333, 336, 342).

Beim Erhitzen der Rosindone mit rauchender Schwefelsäure werden Sulfosäuren erhalten, die als Farbstoffe Anwendung finden (Kalle & Co. D. R. P. 55227).

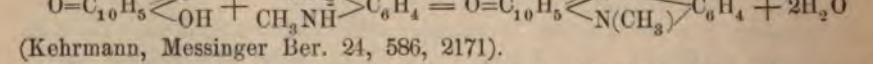
7. Eine jedenfalls sehr ausdehnungsfähige Methode zur Darstellung von Indulinen und Indonen besteht in der Einwirkung von Orthodiaminen, welche in einer Amidogruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest substituirt sind auf Oxychinonimide und Oxychinone. Die Umsetzung der ersteren führt zu Indulinen, die der letzteren zu Indonen. — Erhitzt man Oxynaphtochinonimid mit o-Amidodiphenylamin, Eisessig und Alkohol 48 Stunden in Druckflaschen auf Wasserbadtemperatur, so bildet sich unter Abspaltung zweier Wassermolecüle Rosindulin:



In gleicher Weise reagirt Oxynaphtochinon; doch vollzieht sich hier die Reaction schon in der Kälte beim Vermischen der alkoholischen mit etwas Essigsäure angesäuerten Lösungen der Componenten; Reactionsproduct ist Rosindon



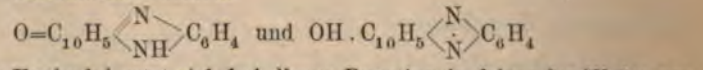
Mit fast gleicher Leichtigkeit setzt sich auch Chlordioxychinon $C_6HClO_2(OH)_2$ (unter Bildung von Chloroxybenzolindon), Dioxythymochinon $(CH_3)(C_3H_7).C_6O_2(OH)_2$ (unter Bildung von Oxymethylpropylbenzolindon) mit o-Amidodiphenylamin um. Ebenso bildet Oxynaphtochinon und o-Amidomethylanilin beim Vermischen ihrer concentrirt alkoholischen Lösungen die rosindonartige Verbindung $C_{17}H_{12}N_2O$:



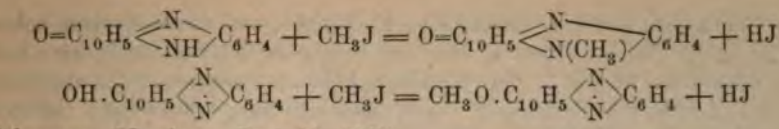
(Kehrmann, Messinger Ber. 24, 586, 2171).

8. Die zuletzt erwähnte Verbindung $C_{17}H_{12}N_2O$ ist auch neben Methoxynaphtophenazin beim Erhitzen des Natriumsalzes des α-Naphteurhodols mit Jodmethyl und Methylalkohol erhalten worden.

Das den tautomeren Formeln

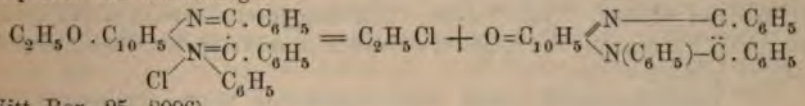


entsprechende Eurhodol setzt sich bei dieser Reaction in folgender Weise um:



(Kehrmann, Messinger Ber. 24, 2174).

9. Das chinoxalinähnliche Phenylnaphtostilborosindon entsteht beim Kochen einer Lösung von Stilbazoniumchlorid in Anilin, Dimethylanilin, p-Toluidin, Phenol etc. oder auch beim Erhitzen des Stilbazoniumchlorids über seinen Schmelzpunkt. Die Reaction beruht auf der Abspaltung von Chloräthyl und entspricht der Gleichung:

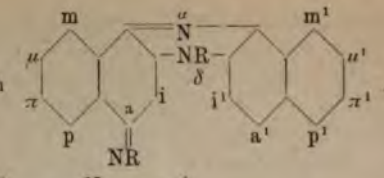


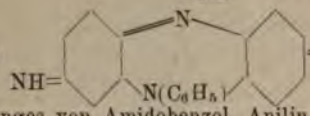
(Witt Ber. 25, 2006).

10. Von den in ihrer Constitution unaufgeklärten technischen Producten entstehen die Nigrosine beim Erhitzen von 2 Aequiv. salzsauren Anilins mit einem Aequiv. Nitrobenzol (Städeler J. pr. 96, 65) oder eines Gemenges von p-Phenylendiamin mit dem salzsauren Salz der Base, Nitrobenzol und $FeCl_3$ (Dahl & Co. D. R. P. 44406) oder beim Schmelzen eines Gemenges von Anilin und salzsaurem Anilin mit rohem Nitrophenol. Violanilin entsteht als Oxydationsproduct beim Erhitzen von arsensaurem Anilin auf 160° (Girard, de Laire, Chapoteaut Ann. 142, 309); Runge's Blau bei der Einwirkung von Chlorkalk auf die wässerige Lösung von salzsaurem Anilin. Aus den vom Rosanilin, Chrysanilin etc. befreiten Fuchsinrückständen werden Indulinfarbstoffe beim Erhitzen mit Anilin und Essigsäure auf 140—160° erhalten (vgl. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers Bd. II., 834).

Die Verbindungen der Indulinreihe sind intensiv gefärbte, krystallinische Verbindungen, welche durch lebhaften Oberflächenglanz und die starken Färbungen ihrer Lösungen ausgezeichnet sind. Die Verbindungen schmelzen theilweis unverändert, können aber nicht unzersetzt sublimirt oder destillirt werden. Die freien Induline sind meist in Wasser schwer löslich oder unlöslich, werden auch von Alkohol häufig schwer aufgenommen, von Benzol und hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen leichter gelöst. Die Lösungen sind zuweilen (z. B. beim Naphtylblau und Naphtylviolett) dichroïtisch und fluoresciren; auch die Salzlösungen zeigen meist Fluorescenz. Die niederen Glieder der (durch die Imidgruppe charakterisirten) eigentlichen Induline sind durch die röthlichen Töne ihrer Lösungen in indifferenten Solventien und der Lösungen ihrer Salze ausgezeichnet. Eintretende Phenyl-, Amido- oder substituirte Amidogruppen (Reste von aromatischen Mono- und Diaminen) ändern den Farbenton der Verbindungen. Es entstehen Induline, deren Lösungen allmählich durch Violett in Blau übergehen. Hierbei ist beobachtet worden, dass die Benzolinduline eine grössere Tendenz zur Bildung blauer Farbstoffe zeigen als die Rosinduline und Naphtinduline, deren Färbungen auch bei complicirter zusammengesetzten Verbindungen nicht über blauviolett hinausgehen.

Die Umwandlung röthlicher Induline in blaue geschieht vorzugsweise

α-β-Naphtindulin 

Indulin  $=C_{18}H_{13}N_3$. Beim kurzen Erhitzen eines Gemenges von Amidobenzol, Anilin und HCl-Anilin auf 160° (O. Fischer, Hepp Ber. 23, 838). Grünschillernde Nadeln. Schmp. 215° (Ann 272, 312). Löslich in Aether, Benzol und Alkohol mit rother Farbe. Das HCl-Salz bildet braunrothe metallglänzende Prismen.

p¹-Anilidoindulin $NH{=}C_6H_3\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle{}^{(1)}C_6H_3.{}^{(4)}NHC_6H_5$. Beim Erwärmen einer mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung von Diphenyl-m-phenylendiamin mit Nitrosoanilin (O. Fischer, Hepp Ann. 272, 315). Kleine bronceglänzende Krystalle. Schmp. 246°. Löslich in Benzol. Wird von concentrirter H_2SO_4 mit blaugrüner Farbe aufgenommen.

p-Phenylindulin $C_6H_5N{=}C_6H_3\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_6H_4{=}C_{24}H_{17}N_3$. Beim Behandeln von Amidophenylindulin mit $NaNO_2$, Alkohol und Schwefelsäure und beim 10stündigen Erhitzen von salzsaurem Azophenin mit etwas Salzsäure auf 160° (O. Fischer, Hepp Ann. 262, 257 und 259; vgl. auch Ann. 256, 261). Dicke, rothe Tafeln mit bläulichem Reflex. Schmp. 230—231°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Methylalkohol, fast unlöslich in Ligroïn. In concentrirten Mineralsäuren mit blauer Farbe löslich.

p - Amidophenylindulin $C_6H_5N{=}C_6H_3\langle^{N}_{N(C_6H_4.NH_2)}\rangle C_6H_4 = C_{24}H_{18}N_4$. Beim kurzen Schmelzen von Amidoazobenzol mit Anilin und (viel) HCl-Anilin (Farbwerke Höchst D. R. P. 50534; vgl. O. Fischer, Hepp Ber. 23, 839; Ann. 262, 256). Grünschimmernde Prismen (aus Alkohol oder Benzol). Schmp. 150—152° (O. F., H.). Ziemlich schwer löslich in Benzol. Das blauviolette HCl-Salz wird durch Salzsäure aus der wässerigen Lösung gefällt.

Indazin, p¹-Dimethylamidophenylindulin:

$$C_6H_5N{=}C_6H_3\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_6H_3.N(CH_3)_2.$$

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Diphenyl-m-phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilin (Durand, Huguenin & Co. D. R. P. 40886, vgl. O. Fischer, Hepp Ann. 262, 263). Derbe, bronceglänzende Prismen (aus Benzol). Schmp. 218—220°. Krystallisirt mit Benzol. Verwittert an der Luft; löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Löslich in heissem Wasser. In concentrirter H_2SO_4 mit grüner Farbe löslich.

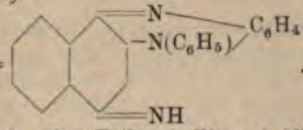
Phenylamidophenylindulin $C_{30}H_{22}N_4$ (?). Das HCl-Salz entsteht neben dem des Indulins $C_{36}H_{27}N_5$ beim mehrstündigen Erhitzen von HCl-Amidophenylindulin mit Anilin auf 150—160° (O. Fischer, Hepp Ann. 266, 259) und beim Erhitzen von Phenylamidoazobenzol mit Anilin, HCl-Anilin und Alkohol auf 150—160° (Ann. 266, 260). Grünschimmernde Wärzchen oder Blättchen (aus Benzol). Schmp. 245—250°. Die Salze sind mit blauer Farbe in Alkohol löslich.

Indulin $C_{30}H_{23}N_5$. Das HCl-Salz entsteht beim 12stündigen Erhitzen eines Gemenges von Amidoazobenzol (2 Theile) mit 4 Theilen Anilin und 1 Teil HCl-Anilin auf 125—130° (Witt, Thomas Chem. Soc. 43, 116) und neben Anilidoindulin beim Erwärmen von Diphenyl-m-phenylendiamin mit Nitrosoanilin, Alkohol und Salzsäure (O. Fischer, Hepp Ann. 272, 316; die Identität der beiden Producte ist nicht nachgewiesen). Entsteht auch beim Erhitzen von Phenylamidoazobenzolsulfosäure mit Anilin (Witt Ber. 17, 57). Schwarze Krystallwarzen (aus Alkohol). In Alkohol und Anilin mit rother Farbe löslich.

Das HCl-Salz bildet braune, glänzende Blättchen, löst sich in concentrirter H_2SO_4 mit blauer Farbe.

Anilidophenylamidophenylindulin $C_{36}H_{27}N_5$. Das HCl-Salz entsteht, wenn 100 Theile Amidoazobenzol, 130 Theile Anilin und 300 Theile HCl-Anilin 4—5 Stunden auf 110° und nach Zusatz von 65 Theilen HCl-Anilin noch 24 Stunden auf 165 bis 170° erhitzt werden (Witt, Thomas Chem. Soc. 43, 117), beim 8stündigen Erhitzen von Azobenzol mit Anilin, HCl-Anilin und Nitrobenzol auf 170° (O. Fischer, Hepp Ann. 266, 261). Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin mit Nitrosodiphenylamin (O. Fischer, Hepp Ber. 21, 2620); entsteht auch neben dem Indulin $C_{30}H_{22}N_4$ beim mehrstündigen Erhitzen von Amidophenylindulin mit Anilin auf 150—160° (O. Fischer, Hepp Ann. 266, 262). Grünschimmernde Wärzchen oder Blättchen (aus Xylol). Metallglänzende grüne Nadeln (aus Anilin). Schmp. 286—288°. Das HCl-Salz bildet messingglänzende, schmale Nädelchen, die in Alkohol mit grünlich-blauer Farbe wenig löslich sind.

Azodiphenylblau $(C_{18}H_{15}N_3)_n$. Beim Erhitzen gleicher Theile von Amidoazobenzol und HCl-Anilin mit Alkohol auf 160° (Hofmann, Geyger Ber. 5, 472); beim Erhitzen von HCl-Anilin mit Nitrobenzol auf 210° oder mit Azoxybenzol auf 230° (Dechend, Wichelhaus Ber. 8, 1613); entsteht neben dem Indulin $C_{30}H_{23}N_5$ beim Erhitzen von Azophenin auf 130° (Witt, Thomas Chem. Soc. 1883 (1) 112; Ber. 16, 1102).

Rosindulin $C_{32}H_{15}N_3$ =  . Beim Erhitzen von HCl-Benzolazo-α-naphtylamin mit 2 Teilen Anilin und Alkohol auf 160—170° (O. Fischer, Hepp Ann. 256, 236) und beim Erhitzen der mit etwas Eisessig versetzten alkoholischen Lösung von Oxynaphtochinonimid mit o-Amidodiphenylamin (Kehrmann, Messinger Ber. 24, 587). Rothbraune bronceglänzende Blättchen. Schmp. 198—199°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Das HCl-Salz bildet rothe Nadeln. — In concentrirter H_2SO_4 mit grüner, beim Verdünnen rother Farbe löslich.

Aethylrosindulin $C_{24}H_{19}N_3$. Beim Erhitzen von HCl-Benzolazo-α-äthylnaphtylamin mit Anilin und Alkohol auf 160—170° (O. F., H. Ann. 256, 237). Cantharidenglänzende Säulen. Schmp. 184°. In Alkohol mit gelbrother Fluorescenz, in concentrirter H_2SO_4 mit grüner (verdünnt rother) Farbe löslich.

Phenylrosindulin $C_6H_5N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$. Beim Eintragen von 1 Theil Nitrosoäthyl- oder Nitrosophenyl-α-naphtylamin in ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 1 Theil salzsaurem Anilin mit 3—4 Theilen Anilin und weiterem Erhitzen der Schmelze auf 110—120°, oder beim Erhitzen der Eisessiglösung von Anilin mit den salzsauren Salzen der Nitrosoverbindungen (O. Fischer, Hepp Ber. 21, 2621), entsteht auch, wenn an Stelle der genannten Nitrosoverbindungen tertiäre Nitrosoderivate, z. B. Nitrosodimethyl-α-naphtylamin angewendet werden (Kalle & Co. D. R. P. 50822; O. F., H. Ann. 256, 241), beim mehrstündigen Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit salzsaurem Anilin auf 150° (O. F., H. Ann. 256, 241), beim Erhitzen von Rosindon mit Anilin und etwas HCl-Anilin auf 120—140° (O. F., H. Ann. 256, 242); bildet sich neben Phenylnaphtindulin beim Erhitzen von HCl-Amidoazo-α-naphtylamin mit Anilin und HCl-Anilin auf 150—180° (Ann. 262, 240). Glänzende rothe Blättchen. Schmp. 235°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Das HCl-Salz bildet dicke rothbraune Prismen mit Goldglanz.

Amidophenylrosindulin $NH_2.(^4)C_6H_4(^1)N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$. Beim Erhitzen von Phenylrosindulin mit p-Phenylendiamin, HCl-p-Phenylendiamin und Alkohol auf 160° (O. F., H. Ber. 23, 840). Dunkle bronceglänzende Nadeln. Schmp.

247°. Löslich in Alkohol. Wird von concentrirter H_2SO_4 mit mattvioletter Farbe aufgenommen.

o-Tolylrosindulin $CH_3.(^2)C_6H_4.(^1)N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{(N\,C_6H_5)}{>}C_6H_4$. Beim Erhitzen von Phenylrosindulin mit o-Toluidin (unter Druck) auf 160—170° (F., H. Ann. 272, 318). Broncegläuzende Prismen oder Nadeln. Schmp. 197°.

p-Tolylrosindulin $CH_3.(^4)C_6H_4.(^1)N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$. Beim Erhitzen von Phenylrosindulin mit p-Toluidin (u. Dr.) auf 160—170° (F., H. Ann. 272, 318); beim Erhitzen von Rosindon mit p-Toluidin und HCl-p-Toluidin auf 120—140° (F., H. Ann. 256, 243) und beim Erhitzen von Nitrosoäthyl-α-naphtylamin etc. mit p-Toluidin und HCl-p-Toluidin (Kalle & Co. D. R. P. 50822). Feine broncegläuzende Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). Schmp. 212—213°.

Naphtylrosindulin $C_{10}H_7N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$. Entsteht neben Phenylnaphtindulin beim Erhitzen von HCl-Benzolazo-α-dinaphtylamin mit Anilin und Alkohol auf 160—170° und beim Erhitzen von Nitroso-α-dinaphtylamin mit Anilin und HCl-Anilin auf 110—120° (F., H. Ann 256, 247/48). Metallglänzende, fast schwarze Nadeln. Schmp. 247°. Löslich in Alkohol und Toluol, in concentrirter H_2SO_4 mit blauer Farbe.

p'-Amido-phenylrosindulin $C_6H_5N{=}C_{10}H_5{<}^{N(1)}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_3.(^4)NH_2$. Beim 1 bis 2stündigen Erhitzen von Nitroso-β-naphtylamin mit HCl-p-Phenylendiamin und Anilin auf 150° (F., H. Ann. 272, 319). Grün-broncegläuzende Blättchen (aus Benzol-Holzgeist). Schmp. 147°. In Benzol, Alkohol und Aether mit rother, in concentrirter H_2SO_4 mit grüner, beim Verdünnen rothvioletter Farbe löslich

i-Anilidophenylrosindulin $\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5N\end{matrix}{>}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$. Entsteht beim Kochen der Benzollösung von Tetranilidonaphtalin oder Anilidonaphtochinondianil mit HgO (F., H. Ann 256, 254; Ann. 262, 247, vgl. Ann. 272, 319). Fast schwarze broncegläuzende Blättchen. Schmp. 192°. Löslich in Benzol und Alkohol. in concentrirter H_2SO_4 mit dunkelgrüner beim Verdünnen rothvioletter Farbe.

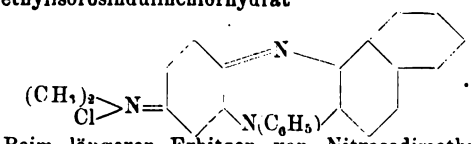
p'-Methylphenylrosindulin $C_6H_5N{=}C_{10}H_5{<}^{N(1)}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_3.(^4)CH_3$. Beim Erhitzen von HCl-Benzolazo-p-tolyl-α-naphtylamin mit Anilin und Alkohol auf 160—170° (F., H. Ann. 256, 243). Rothbraune broncegläuzende Blättchen. Schmp. 231 bis 232°.

Trimethylphenylrosindulin

$$CH_3.(^4)C_6H_4(^1)N{=}C_{10}H_5{<}^{N(1)}_{N((^1)C_6H_4.(^4)CH_3)}{>}C_6H_3.(^4)CH_3.$$

Beim Erhitzen von Nitrosoäthyl-α-naphtylamin mit p-Toluidin und HCl-p-Toluidin auf 110—120° und beim Kochen der Benzollösung von Tri-p-toluidonaphtalin mit HgO (F., H. Ann. 256, 244, 246). Broncegläuzende schwarzrothe Blättchen (aus Toluol). In concentrirter H_2SO_4 mit grüner beim Verdünnen rother Farbe löslich. Die Lösungen der Salze sind roth.

Dimethylisorosindulinchlorhydrat



$. HCl = C_{24}H_{20}N_3Cl.HCl.$

Beim längeren Erhitzen von Nitrosodimethylanilin mit Anilin und HCl-α-Naphtylamin auf dem Wasserbade (F., H. Ann. 272, 323). Broncegläuzendes dunkelviolettes Pulver, in Wasser mit rothvioletter Farbe löslich. Die freie Base, der Anhydridformel $(C_{24}H_{20}N_3)_2O$ entsprechend, bildet fast schwarze, grünglänzende, häufig zu Warzen vereinigte Blättchen. Löslich in Benzol, in concentrirter H_2SO_4 mit grüner, beim Verdünnen rothvioletter Farbe. Absorbirt Kohlensäure.

μ-Anilido-isorosindulin $NH=C_6H_3\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_5.NHC_6H_5$. Beim Erwärmen der alkoholisch-salzsauren Lösung von 2,7-Diphenylnaphtylendiamin mit Nitrosoanilin (F., H. Ann. 272, 325). Broncegläuzende Krystalle. Löslich in Benzol. In conc. H_2SO_4 mit gelbbraun (grün, violetter) Farbe löslich. Das HCl-Salz bildet broncegläuzende Krystalle.

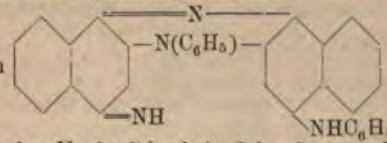
μ-Anilidophenyl-α-β-isorosindulin $C_6H_5N=C_6H_3\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_5.NHC_6H_5$. Beim Erwärmen der alkoholisch-salzsauren Lösung von 2,7-Diphenylnaphtylendiamin mit Nitrosodiphenylamin (F., H. Ann. 272, 327). In Alkohol, Benzol und $CHCl_3$ löslich, in concentrirter H_2SO_4 mit violett-blauer Farbe.

μ-Anilido-dimethylisorosindulinchlorhydrat $(CH_3)_2Cl\rangle N=C_6H_3\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_5.NHC_6H_5$.

Beim Erwärmen der alkoholisch-salzsauren Lösung von 2,7-Diphenylnaphtylendiamin mit Nitrosodimethylanilin (F., H. Ann. 272, 329). Krystalle (aus Alkohol; die freie Base $C_{30}H_{24}N_4O$ krystallisirt aus Alkohol in broncegläuzenden Stücken, in Aether und Benzol sehr schwer, in conc. H_2SO_4 mit grün (roth, violett-blauer) Farbe löslich.

a^1-Oxyisorosindulin $NH=C_6H_3\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_5.OH$. Beim 8stündigen Erhitzen von Amidophenylrosindulin mit Eisessig-Salzsäure auf 190—200° (F., H. Ann. 272, 321). Grünlich schimmernde gekreuzte Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. In Alkohol mit rother Farbe und gelbrother Fluorescenz löslich.

Naphtindulin $NH=C_{10}H_5\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_6$. Beim Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit HCl-α-Naphtylamin und Anilin auf 150° (F., H. Ann 272, 332). Schwarze grünglänzende Spiesse. Schmp. 248—250°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol; in conc. H_2SO_4 mit blauer Farbe (violett-grün-roth) löslich.

a^1-Anilidonaphtindulin  $= C_{32}H_{22}N_4$ Naphtylviolett. Entsteht neben Naphtylblau beim Schmelzen von HCl-Benzolazo-α-naphtylamin mit HCl-α-Naphtylamin und Anilin (F., H. Ann 272, 331) und in geringer Menge beim Erhitzen von Nitroso-β-naphtylamin mit HCl-α-Naphtylamin und Anilin auf 100° (F., H. Ann. 272, 334). Dunkelbraunes Pulver oder braune, metallisch grünglänzende Blättchen. Schmilzt sehr hoch. In Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$ mit rothvioletter, in Eisessig mit blauvioletter, in conc. H_2SO_4 mit grüner Farbe löslich.

Phenylnaphtindulin $C_6H_5N=C_{10}H_5\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_6$. Entsteht neben Naphtylrosindulin beim 8stündigen Erhitzen von HCl-Benzolazo-α-dinaphtylamin mit Anilin und Alkohol auf 160—170° und beim Erhitzen von Nitroso-α-dinaphtylamin mit Anilin und HCl-Anilin auf 110—120°; als einziges Product beim Erhitzen von HCl-Benzolazo-α-dinaphtylamin mit Anilin auf 150° (F., H. Ann. 256, 248); ferner neben Naphtylblau und Naphtylviolett beim Erhitzen von HCl-Benzolazo-α-naphtylamin mit HCl-α-Naphtylamin und Anilin (F., H. Ann. 272, 331). Tiefrothe broncegläuzende Blättchen Schmp. 256°. Löslich in Toluol und Xylol.

a_1-Anilidophenylnaphtindulin, Naphtylblau $C_6H_5N=C_{10}H_5\langle^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_5.NHC_6H_5$. Entsteht in geringer Menge neben Phenylrosindulin beim Erhitzen von HCl-Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin auf 140—150° (F., H. Ann 262, 238), ferner neben Phenylnaphtindulin und Naphtylviolett beim Erhitzen von HCl-Benzolazo-α-naphtylamin mit HCl-α-Naphtylamin und Anilin (F., H. Ann. 272, 331) und neben Naphtylviolett beim Erhitzen von Nitroso-β-naphtylamin mit

HCl-α-Naphtylamin und Anilin (F., H. Ann. 272, 334) und beim Erhitzen von HCl-Benzolazophenyl-α-naphtylamin in Phenollösung auf 120—150° (O. Fischer, Hepp Ann. 272, 339; Kalle & Co. D. R. P. 63 181). Bronceglänzende Nädelchen (aus Xylol). Schmilzt sehr hoch. Sehr schwer löslich. Die Salze sind blau-violett.

Benzolindon $O{=}C_6H_3{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4{=}C_{18}H_{12}N_2O$. Entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen von Phenylindulin mit concentrirter HCl und etwas Eisessig auf 160—170° (6 Std.) oder 190—200° (F., H. Ann. 266, 250 vgl. Ann. 262, 255). Schwarz-braune metallglänzende Blättchen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol und Benzol. Unlöslich in Alkalien.

o-Chlor-m-oxybenzolindon $Cl(^2)\,OH(^3)\,O(^4)\,C_6H{<}(^1)N\,N(^6)(C_6H_5){>}C_6H_4$. Beim Vermischen der concentrirten salzsauren Lösung von Chlordioxychinon mit der Eisessig-alkoholischen Lösung von o-Amidodiphenylamin (Kehrmann, Messinger Ber. 24, 589). Braune kupferglänzende Blätter (aus Eisessig). Schmilzt bei 270 bis 272° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol, kaltem Eisessig und Aether, ziemlich löslich in heissem Eisessig, löslich in Ammoniak.

Benzoylderivat $C_{25}H_{15}ClN_2O_3$. Beim Behandeln des Indons mit Benzoylchlorid und NaOH (Kehrmann, Messinger Ber. 24, 590). Messingglänzende, concentrische Nadeln. Schmp. 234—235°. Unlöslich in Wasser und verdünnter NaOH, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

m-Oxy-o-methyl-a-propylbenzolindon $CH_3\,OH\,O\,C_3H_7\,C_6{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$. Bei mehrwöchentlichem Stehen der alkoholischen mit etwas Eisessig angesäuerten Lösung von Dioxythymochinon und o-Amidodiphenylamin (K., M. Ber. 24, 590). Grosse, rothe Tafeln. Schmp. 174—175°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und in Natronlauge.

Phenylnaphtostilborosindon $O{=}C_{10}H_5{<}^{N{-}C.C_6H_5}_{N(C_6H_5){-}\ddot{C}.C_6H_5}$. Beim Erhitzen von a-Aethoxy-β-γ-δ-triphenyläthonaphtazoniumchlorid über den Schmelzpunkt (Witt, Schmidt Ber. 25, 2005), entsteht auch beim Erhitzen des Azoniumchlorids mit Anilin und p-Toluidin im offenen Gefäss (S. 20007). Tiefrothe schimmernde Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Phenol.

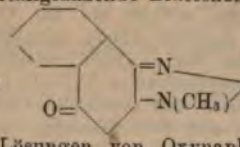
Rosindon $O{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4$. Entsteht neben Rosindulin beim Erhitzen von HCl-Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160° (O. Fischer, Hepp Ann. 256, 236); ferner beim Erhitzen von Rosindulin, Phenylrosindulin, p-Tolylrosindulin, Naphtylrosindulin und Amidophenylrosindulin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure und etwas Eisessig auf 180 bis 210° (O. Fischer, Hepp Ann. 256, 236, 238, 242, 243, 248; Ber. 23, 840); beim Erhitzen von Phenylrosindulinmonosulfosäure mit Wasser auf 200° (F., H. Ann. 262, 243) und bei der Vereinigung kalter concentrirter, alkoholischer, mit etwas Eisessig versetzter Lösungen von Oxynaphtochinon mit o-Amidodiphenylamin (Kehrmann, Messinger Ber. 24, 586). Rothe, sechseckige Tafeln mit grünem Reflex. Schmp. 259° (F., H.) 261 (K., M.). Unlöslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig. Unlöslich in Alkalien.

Monobromrosindon $C_{22}H_{13}N_2OBr$. Beim Eintragen von Brom in die abgekühlte Eisessiglösung von Rosindon (O. Fischer, Hepp Ann. 262, 244). Hellrothe Prismen (aus Benzol-Alkohol). Schwer löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, hochsiedenden Kohlenwasserstoffen und $CHCl_3$.

a¹-Oxyisorosindon $O{=}C_6H_3{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_{10}H_5.OH$. Beim 15—20stündigen Erhitzen von Oxyisorosindulin oder von Amidophenylrosindulin mit Eisessig und Salz-

säure auf 220—225° (F., H. Ann. 272, 322). Rothbraune grünglänzende Spiesse (aus Benzol-Alkohol. In Alkalien löslich.

p¹-Methylrosindon $O{=}C_{10}H_5{\leqslant}\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}{>}{}^{(1)}C_6H_3\,.\,{}^{(4)}CH_3$. Beim Erhitzen von p¹-Methylrosindulin mit concentrirter HCl auf 200° (F., H. Ann. 256, 243). Rothbraune metallglänzende Blättchen. Schmp. 255°.

Indon der Formel  . Beim Vermischen concentrirt alkoholischer Lösungen von Oxynaphtochinon und o-Amidomethylanilin und neben dem isomeren Methoxynaphtophenazin beim Erhitzen des Natriumsalzes des Oxynaphtophenazins mit Jodmethyl und Holzgeist (Kehrmann, Messinger Ber. 24, 2171/73). Hellrothe, metallisch grünglänzende Nadeln. Schmp. 257—259°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Das HCl-Salz, braune, grünglänzende Nadeln, wird durch Wasser zersetzt.

μ-Oxyisorosindon $O{=}C_6H_3{\leqslant}\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}{>}C_{10}H_5\,.\,OH$. Beim 6stündigen Erhitzen von μ-Anilidoisorosindulin mit Eisessig und Salzsäure auf 180° (O. Fischer, Hepp Ann. 272, 328). Braunes Krystallpulver oder bronceglänzende Krystalle (aus Alkohol). In Natronlauge mit tiefblauer Farbe löslich.

Naphtindon $O{=}C_{10}H_5{\leqslant}\begin{matrix}{}^{(\alpha)}N\\{}^{(\beta)}N(C_6H_5)\end{matrix}{>}\begin{matrix}{}^{(\alpha)}\\{}^{(\beta)}\end{matrix}C_{10}H_6$. Beim Erhitzen von Phenylnaphtindulin oder Naphtindulin mit concentrirter Salzsäure und Eisessig auf 200° (F., H. Ann. 256, 249; Ann. 272, 333). Orange fächerförmig gruppirte, glänzende Nadeln (aus Alkohol) oder messingglänzende sechsseitige Tafeln (aus Cumol). Schmp. 295°.

a¹-Anilidonaphtindon $O{=}C_{10}H_5{\leqslant}\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}{>}C_{10}H_5\,.\,NHC_6H_5$. Beim 20stündigen Erhitzen von Naphtylviolett mit 50%iger Essigsäure auf 200° (F., H. Ann. 272, 336) oder beim Erhitzen von Naphtylblau mit 50%iger Essigsäure (20 Std.) auf 250° (F., H. Ann. 272, 342). Kupferglänzende Krystalle oder bläulichschwarze, metallglänzende Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Alkalien. Löslich in Alkohol mit rothvioletter Farbe und braunrother Fluorescenz.

a¹-Oxynaphtindon $O{=}C_{10}H_5{\leqslant}\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}{>}C_{10}H_5\,.\,OH$. Beim 10stündigen Erhitzen von Naphtylblau, Naphtylviolett oder a¹-Anilidonaphtindon mit Eisessig und Salzsäure auf 200° (F., H. Ann. 262, 239; Ann. 272, 337). Rechteckige Blättchen (aus Benzol-Alkohol). Zersetzt sich gegen 300°. Löst sich in Alkohol mit rother Farbe und orangegelber Fluorescenz. Das HCl-Salz bildet cantharidenglänzende Blättchen.

Acetylderivat $C_{28}H_{18}N_2O_3$. Beim Kochen von a¹-Oxynaphtindon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (F., H. Ann. 272, 343). Feine verfilzte Nadeln mit rothem Atlasglanz. Schmp. 290—295°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in Alkohol und Xylol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Benzoylderivat $C_{33}H_{22}N_2O_3$. Beim Schütteln von Oxynaphtindon mit Benzoylchlorid und NaOH (F., H. Ann. 272, 344). Rothbraune metallglänzende, scharf zugespitzte verzweigte Spiesse. In Alkohol, Benzol, Xylol und $CHCl_3$ löslich, in Eisessig mit carminrother Farbe und schwach orange Fluorescenz.

Methyläther $O{=}C_{10}H_5{\leqslant}\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}{>}C_{10}H_5\,.\,OCH_3$. Bei der Digestion von Oxynaphtindon mit Jodmethyl und alkoholischer KHO bei 100° (F., H. Ann. 272, 345). Harte, metallglänzende Blättchen. Schmilzt oberhalb 330°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol; in Eisessig mit rother Farbe und gelbrother Fluorescenz.

Aethyläther $C_{28}H_{20}N_2O_3$. Aus a¹-Oxynaphtindon mit Jodäthyl und alkoholischer KHO (F., H. Ann. 272, 344). Metallglänzende rothe Blättchen oder Nadeln.

Schmilzt oberhalb 340°. Schwer löslich in Aether, Benzol und Xylol, leicht in $CHCl_3$ und in Alkohol (mit blutrother Farbe).

Brom-a¹-oxynaphtindon $C_{26}H_{12}N_2O_2Br_2$. Beim Behandeln von a¹-Oxynaphtindon in $CHCl_3$ mit Brom (F., H. Ann. 272, 345). Röthliche metallglänzende Blätter. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Benzol.

Induline unbekannter Constitution:

Nigrosine. Blaue bis schwarze Farbstoffe, welche bei der Oxydation von HCl-Anilin mittelst Arsensäure (Wolff J. 1879, 1161) oder Nitrobenzol (Städeler J. pr. 96, 65; Dechend, Wichelhaus Ber. 8, 1609) entstehen. Das Gemenge enthält Azodiphenylblau und Triphenylendiamin $N_3(C_6H_4)_3$.

Violanilin $(C_{18}H_{15}N_3)_n$ (vielleicht identisch mit Azodiphenylblau). Entsteht beim Erhitzen von arsenigsaurem Anilin auf 160° (Girard, de Laire Traitées des dérivés de la houille p. 500; Girard, de Laire, Chapoteant ibid vgl. Ann. 142, 309). Rothbraunes Pulver. Schmilzt gegen 120°. Schwärzt sich an der Luft. Unlöslich in Wasser und Benzol, wenig in Aether, leichter in Alkohol, leicht in Anilin.

Echtblau, spritlöslich. Entsteht beim Verschmelzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin. Stellt ein Gemenge von Benzolindulinen verschiedener Zusammensetzung dar. Wird in Lösung von Aethylweinsäure, Lävulinsäure, Acetinen etc für Blaudruck auf Baumwolle verwendet, (s. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers Bd. II, S. 810 ff.).

Echtblau, wasserlöslich. Sulfosäuren der Benzolinduline. Beim Behandeln des spritlöslichen Blaus mit Schwefelsäure. Meist broncegläzende, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliche Pulver. Färbt Seide und tannirte Baumwolle.

Runge's Blau. Beim Behandeln einer Lösung von HCl-Anilin mit Chlorkalk (s Schultz Ch. d. St. II, 833). Löst sich in Alkohol mit blauer Farbe. Färbt Seide blau.

Zu den Indulinen gehört vielleicht auch das bei der Oxydation von Anilin mit chlorsaurem Kali, Chromsäure etc. entstehende Anilinschwarz, das in analoger Weise aus α-Naphtylamin erhaltene Naphtylviolett (vgl. Schultz' Handbuch Bd. II, 836 und 857), und das von Perkin dargestellte

Mauveïn $C_{27}H_{24}N_4$, der erste technische Anilinfarbstoff (1856). Es entsteht beim Vermischen der Lösungen von Anilinsulfat mit $K_2Cr_2O_7$ (Perkin J. 1859, 756), beim Behandeln von Anilinsalzen mit MnO_4K, PbO_2 und H_2SO_4, Chlorkalk etc. (Williams J. 1859, 759) und bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin mit Toluidin (Perkin J. 1863, 420; Chem. Soc. 35, 717). Schwarzes Krystallpulver, in Alkohol mit violetter Farbe löslich, in Aether unlöslich. Bildet mit 2 Mol. der Säuren unbeständige blaue, mit 1 Mol. beständige, grüngläuzende, mit rother Farbe lösliche Salze.

---

d. Verbindungen, deren Condensationsring zwei Stickstoffatome und Sauerstoff oder Schwefel enthält.

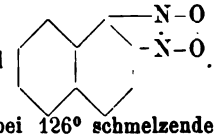
α) Verbindungen der Form $R''<\begin{matrix}CO-O\\N=N\end{matrix}$.

Zu dieser Gruppe gehört die p-Amidodiazobenzoësäure und die Diazohemipinsäure.

p-Amidodiazobenzoësäure $NH_2 . C_6H_3<\begin{matrix}CO-O\\N\quad\dot{N}\end{matrix}$ ist bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung von Diamidobenzoësäure erhalten worden (Griess Ber. 5, 200; 17, 604). Sie bildet gelbe Nadeln, explodirt beim Erhitzen, reagirt neutral und giebt nur mit Säuren, nicht mit Basen Salze.

Diazohemipinsäure $\begin{matrix}(CH_3O)_2\\ COOH\end{matrix}\!\!>C_6H<\begin{matrix}CO-O\\ N=\dot{N}\end{matrix}$ entsteht aus Amidohemipinsäure durch Diazotiren (Grüne Ber. 19, 2299). Goldgelbes Krystallpulver. Explodirt bei 140—150° oder durch Schlag.

β) Verbindungen der Form $R''<\begin{matrix}N-O\\ N-O\end{matrix}$.

Die einzige Verbindung dieser Gruppe ist von Koreff (Ber. 19, 182) bei der Oxydation von β-Naphtochinondioxim erhalten worden. Ihre Constitution entspricht wahrscheinlich der Formel  .

Die Verbindung bildet farblose, bei 126° schmelzende Nadeln, welche von organischen Lösungsmitteln leicht, von Wasser nicht aufgenommen werden. Sie verhält sich sowohl gegen Säuren, wie gegen Basen vollkommen indifferent. Gegen Reductionsmittel ist sie sehr beständig.

γ) Anhydride von o-Diazosulfosäuren.

Die Diazoverbindungen der aromatischen Sulfosäuren können nicht in freiem Zustande isolirt werden. Sie spalten bei der Behandlung der entsprechenden Amidosulfosäuren mit salpetriger Säure bereits im Entstehen die Elemente des Wassers etc. ab und gehen in Anhydride der Form $R''<\begin{matrix}SO_2-O\\ N=\dot{N}\end{matrix}$ über. Solche Diazoanhydride bilden alle drei isomere Reihen. Die Orthoderivate zeigen keine charakteristischen Unterschiede von den Meta- und Paraverbindungen. Die Diazogruppe ist in ihnen in voller Reactionsfähigkeit erhalten und kann, wie in nicht ringförmig geschlossenen Verbindungen durch andere Atome oder Gruppen ersetzt werden.

Man erhält die Diazoanhydride bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die Lösungen der Salze der Amidosulfosäuren

$$R''<\begin{matrix}SO_2\cdot OH\\ NH_2\end{matrix} + HNO_2 = R''<\begin{matrix}SO_2-O\\ N=\dot{N}\end{matrix} + 2H_2O.$$

Die Verbindungen sind fest und krystallinisch. Sie explodiren beim Erhitzen und durch Schlag. Mit Säuren bilden sie keine Salze. Beim Kochen mit Alkohol oder Wasser wird die Diazogruppe eliminirt und es entstehen freie oder hydroxylirte Sulfosäuren. Ebenso werden mit Bromwasserstoffsäure bromirte Sulfosäuren erhalten.

Diazobenzoldisulfosäure $SO_3H\cdot C_6H_3<\begin{matrix}SO_2-O\\ N=\dot{N}\end{matrix}$ ($SO_3H:SO_2:N=1:3:4$). Aus α-Anilin-m-disulfosäure (Heinzelmann, Zander Ann. 198, 5). Kleine Warzen.

Bromdiazobenzolsulfosäure $C_6H_3Br<\begin{matrix}SO_2-O\\ N=\dot{N}\end{matrix}$ ($N:SO_2:Br=1:2:4$). Aus Bromanilinsulfosäure (Borns Ann. 187, 371). Kleine gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

Bromdiazobenzoldisulfosäure $SO_3H\cdot C_6H_2Br<\begin{matrix}SO_2-O\\ N=\dot{N}\end{matrix}$ ($N:SO_2:SO_3H:Br=1:6:3:4$).

Aus s-Bromanilin-m-disulfosäure (Zander Ann. 198, 15). Mikroskopische Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Amidodiazobenzoldisulfosäure $SO_3H.C_6H_2(NH_2)<^{SO_2-O}_{N=N}$ ($SO_2:N:SO_3H:NH_2=1:2:3:5$). Aus p-Phenylendiamindisulfosäure (Reverdin, de la Harpe D. R. P. 47426). Krystallinisch.

Diazo-p-toluidin-m-sulfosäure $C_7H_6<^{SO_2-O}_{N\ \ N}$ ($CH_3:N:SO_2=1:2:3$). Aus p-Toluidinsulfosäure (Pechmann Ann. 173, 201).

Bromderivat (ibid.).

o-Diazotoluoldisulfosäure $SO_3H.C_7H_5<^{SO_2-O}_{N\ \ N}$ ($CH_3:N:SO_2:SO_3H=1:2:3:5$). Aus o-Toluidindisulfosäure (Hasse Ann. 230, 291). Gelbe mikroskopische Nadeln.

p-Diazotoluoldisulfosäure ($CH_3:SO_2:N:SO_3H=1:3:4:5$). Aus p-Toluidindisulfosäure (Richter Ann. 230, 320). Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

o-Nitro-p-diazotoluol-m-sulfosäure $NO_2.C_7H_5<^{SO_2-O}_{N\ \ N}$ ($CH_3:NO_2:N:SO_2=1:2:4:5$) (Foth Ann. 230, 303). Braune mikroskopische Prismen. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Diazonaphtalinsulfosäure (β-β) (?) $C_{10}H_6<^{SO_2-O}_{N=N}$ (Forsling Ber. 20, 2102). Gelbes Pulver.

---

e. Verbindungen, deren Condensationsring aus drei Stickstoff- und drei Kohlenstoffatomen besteht.

Phentriazine.

Die Phentriazine leiten sich von den beiden isomeren Verbindungen $C_6H_4<^{N=CH}_{N=N}$ und $C_6H_4<^{CH=N}_{N\ \ N}$ ab. Von diesen beiden Stammformen ist nur die erstere bekannt; sie wird als (α)-Phentriazin bezeichnet. Von Homologen desselben ist das (α)-Phenmethyltriazin $C_6H_4<^{N=C.CH_3}_{N=N}$ von Substitutionsproducten je ein Bromderivat der Verbindungen dargestellt worden.

Den gegenwärtig bekannten Hydroproducten dieser Reihe liegen die nicht isolirten Verbindungen $C_6H_4<^{N-CH_2}_{N-NH}$ und $C_{10}H_6<^{(\alpha)N-CH_2}_{(\beta)N-NH}$ zu Grunde. Die dargestellten Verbindungen entsprechen den allgemeinen Formeln $C_6H_4<^{N-CH_2}_{N-NR}$, $C_6H_4<^{N-CHR}_{N-NR}$ bezw. $C_{10}H_6<^{N-CH_2}_{N-NR}$ und $C_{10}H_6<^{N-CHR}_{N-NR}$. Ausser diesen Körpern, in welchen R Reste von aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen bezeichnet, ist ein Ketoderivat der Formel $C_{10}H_6<^{N-CO}_{N-N.C_6H_5}$ bekannt.

Normale Verbindungen, welche dem isomeren (β)-Phentriazin entsprechen, sind nicht erhalten worden. Die sämmtlichen zur Zeit bekannten Verbindungen dieser Reihe leiten sich von der (nicht isolirten) Dihydroverbindung $C_6H_4<^{CH_2-NH}_{N=\dot{N}}$ ab. Die dargestellten Körper sind theils Homologe dieser Verbindung, welche durch die Formel $C_6H_4<^{CH_2-NR}_{N=\dot{N}}$ ausgedrückt werden, oder Ketoderivate, wie $C_6H_4<^{CO-NH}_{N=\dot{N}}$ (Benzazimid) und dessen alkylirte Homologen $C_6H_4<^{CO-NR}_{N=\dot{N}}$.

(α)-Phentriazin und (α)-Phenmethyltriazin sind aus Formyl- bezw. Acetyl-o-nitrophenylhydrazin bei der Reduction in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam erhalten worden (Bischler Ber. 22, 240, 2806). Die Reactionen, welche am besten bei Temperaturen unter 30° verlaufen, entsprechen den Gleichungen:

$$C_6H_4<^{NO_2}_{NH.NH.CHO} + 2H_2 = C_6H_4<^{N=CH}_{N=\dot{N}} + 3H_2O$$

$$C_6H_4<^{NO_2}_{NH.NH.CO.CH_3} + 2H_2 = C_6H_4<^{N=C.CH_3}_{N=\dot{N}} + 3H_2O.$$

Vermuthlich bilden sich zunächst Dihydroproducte der Triazine, welche wie es auch in zahlreichen Analogiefällen festgestellt ist, zum Theil spontan die hydrirenden Wasserstoffatome abspalten und in normale Verbindungen übergehen; der nicht oxydirte Theil wird durch Ferricyankalium in die normalen Producte verwandelt.

In analoger Weise sind aus p-Brom-formyl-o-nitrophenylhydrazin und p-Brom-acetyl-o-nitrophenylhydrazin die Bromderivate $C_6H_3Br<^{N=CH}_{N=\dot{N}}$ und $C_6H_3Br<^{N=C.CH_3}_{N=\dot{N}}$ erhalten worden (Ber. 22, 2818).

(α)-Phentriazin entsteht ferner bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Acet-o-amidophenylmethylhydrazin und bei der Einwirkung von heissen concentrirten Mineralsäuren auf Formazylcarbonsäureester.

Die Umsetzung des Acet-o-amidophenylmethylhydrazins $C_6H_4<^{NH.COCH_3}_{N(CH_3).NH_2}$ findet statt, wenn das Gemisch der Verbindung mit Phosphorsäureanhydrid einige Tage im Exsiccator der freiwilligen Reaction überlassen bleibt; sie vollzieht sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und der beiden Methylgruppen. Der jedenfalls sehr complicirt verlaufende Process lässt sich durch folgende (Brutto)-Gleichung darstellen:

$$C_6H_4<^{NH.COCH_3}_{N(CH_3).NH_2} = C_6H_4<^{N=CH}_{N=\dot{N}} + H_2O + C_2H_6$$

(Hempel J. pr. (2) 41, 174).

Die Bildung des Phentriazins aus Formazylcarbonsäureester bei

der Einwirkung heisser concentrirter Mineralsäuren (Bamberger, Wheelwright Ber. 25, 3206) entspricht der Gleichung:

$$C_6H_5N:N.C(CO_2H).N.NHC_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}N=CH\\N=N\end{cases} + CO_2 + C_6H_5.NH_2.$$

Die Homologen des Dihydro-(α)-phentriazins und Dihydro-(α)-naphtotriazins werden bei der Einwirkung von Aldehyden auf Orthoamidoazokörper gewonnen.

Die Synthesen sind mit o-Amidoazotoluol und Benzolazo-β-naphtylamin ausgeführt worden.

o-Amidoazotoluol condensirt sich mit Benzaldehyd bereits beim Zusammenbringen der Componenten bei gewöhnlicher Temperatur, mit den Fettaldehyden beim mehrstündigen Erhitzen im Rohr auf 140—175° (Goldschmidt, Rosell Ber. 23, 505; Goldschmidt, Poltzer Ber. 24, 1008).

Benzolazo-β-naphtylamin zeigt ein ganz entgegengesetztes Verhalten. Es condensirt sich mit Acetaldehyd und Propionaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur, mit Oenanthol und Furfurol beim Erwärmen auf dem Wasserbade, zur Condensation mit Benzaldehyd (und Paraformaldehyd) musste dagegen das mit Alkohol oder Wasser versetzte Gemenge im Rohr auf 140° erwärmt werden (Goldschmidt Rosell Ber. 23, 506; Goldschmidt Poltzer Ber. 24, 1002; vgl. Meldola, Forster Chem. Soc. 1891, I, 679).

Die in der Wärme verlaufenden Reactionen werden unter Alkoholzusatz (nach Meldola in Eisessiglösung) ausgeführt. Die Umsetzungen entsprechen den Gleichungen:

$$C_7H_6\begin{cases}NH_2\\N=N.C_7H_7\end{cases} + CH_2O = C_7H_6\begin{cases}N-CH_2\\N=N.C_7H_7\end{cases} + H_2O$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\N=N.C_6H_5\end{cases} + C_6H_5.CHO = C_{10}H_6\begin{cases}N-CH.C_6H_5\\N=N.C_6H_5\end{cases} + H_2O.$$

Diphenyldihydronaphtotriazin wird auch erhalten, wenn das beim Zusammenbringen einer Lösung von Diazobenzolchlorid mit einer kalten alkoholischen Lösung von Benzyliden-β-naphtylamin und Behandeln der Reactionslösung mit Ammoniak ausfallende Product kurze Zeit mit Eisessig erhitzt wird (Meldola Chem. Soc. 1890, 1, 328).

Derivate des Diphenyldihydronaphtotriazins bilden sich bei der Einwirkung von Benzaldehyd oder substituirten Benzaldehyden auf substituirte Benzolazo-β-naphtylamine (Meldola, Forster Chem. Soc. 1891, 1, 683, 693). Beispielsweise entsteht aus Nitrobenzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd die Verbindung $C_{10}H_6\begin{cases}N-CH.C_6H_5\\N-N.C_6H_4.NO_2\end{cases}$, mit Nitrobenzaldehyd der Körper $C_{10}H_6\begin{cases}N-CH.C_6H_4.NO_2\\N-N.C_6H_4.NO_2\end{cases}$.

Die Eingangs erwähnte Ketoverbindung entsteht beim Erhitzen von Benzolazo-β-naphtylamin mit zwei Molecülen Phenylcyanat in Benzollösung auf 150° (Goldschmidt, Rosell Ber. 23, 503).

(α)-Phentriazin und (α)-Phenmethyltriazin sind lebhaft gefärbte krystallinische Körper, welche fast unzersetzt destillirt werden können. Die Verbindungen sind in organischen Solventien leicht löslich, werden aber auch aus

erkalteten wässerigen Lösungen nicht freiwillig abgeschieden. Ihrem chemischen Charakter nach besitzen die Verbindungen die Eigenschaften nicht allzu starker Basen. Die Salze sind zwar in Wasser unzersetzt löslich, beim Erwärmen der Lösung tritt aber eine durch den auftretenden charakteristischen alkaloidähnlichen Geruch der freien Basen bemerkbare theilweise Dissociation derselben ein.

Alkalien scheiden die normalen Triazine aus ihren wässerigen Lösungen quantitativ aus.

Der Eintritt eines Bromatoms scheint, abgesehen von der etwas geringeren Wasserlöslichkeit, keine wesentlichen Veränderungen des physikalischen oder chemischen Charakters der Verbindungen hervorzurufen.

Die Abkömmlinge des Dihydro-(α)-tolutriazins und Dihydronaphtotriazins der Formen $C_7H_6\langle\begin{smallmatrix}N-CH_2\\ \dot{N}-\dot{N}R\end{smallmatrix}$, $C_7H_6\langle\begin{smallmatrix}N-CHR\\ \dot{N}-\dot{N}R\end{smallmatrix}$, $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}N-CH_2\\ \dot{N}-\dot{N}R\end{smallmatrix}$ und $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}N-CHR\\ \dot{N}-\dot{N}R\end{smallmatrix}$ sind farblose krystallinische Körper, welche ziemlich schwach basische Eigenschaften besitzen.

Sie sind in verdünnten Mineralsäuren unlöslich, lösen sich aber in concentrirten Säuren zu krystallinischen Salzen, welche von heissem Alkohol unverändert aufgenommen, durch viel Wasser aber unter Abscheidung der freien Basen zersetzt werden.

Mit Platinchlorid vereinigen sich die Chloride zu Doppelsalzen.

Die Mononitroderivate des Diphenyldihydronaphtotriazins besitzen nur wenig abgeschwächte basische Eigenschaften. Die in γ-Stellung nitrirten Derivate sind etwas weniger basisch als die Nitroproducte der β-Stellung. Die Verbindung $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}N-CH\,.\,C_6H_4NO_2(m)\\ \dot{N}-\dot{N}\,.\,C_6H_4NO_2(m)\end{smallmatrix}$ ist indifferent, das entsprechende p-Derivat $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}N-CH\,.\,C_6H_4(NO_2)p\\ \dot{N}-\dot{N}\,.\,C_6H_4(NO_2)p\end{smallmatrix}$ besitzt nur saure Eigenschaften.

Phenylmethyldihydronaphtotriazin addirt beim Erhitzen der Componenten auf 100° ein Molecül Jodmethyl (allgemeine Eigenschaft?).

Die Verbindungen sind im Allgemeinen sehr beständig. Sie werden beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150°, und meist auch bei der andauernden Einwirkung von Reductionsmitteln nicht zersetzt. Eine Abnahme der Beständigkeit macht sich bei den in β-Stellung nitrirten Derivaten des Diphenyldihydronaphtotriazins bemerkbar, welche bei der Einwirkung von Zink und alkoholischer Salzsäure in Phenylnaphtimidazol übergehen (Meldola, Forster Chem. Soc. 1891, I, 701).

Die Ketoverbindung $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}N-CO\\ \dot{N}-\dot{N}\,.\,C_6H_5\end{smallmatrix}$ bildet gelb gefärbte, hoch schmelzende Krystalle. Der Körper besitzt die Eigenschaften einer schwachen Base. In concentrirter Salzsäure löst er sich mit gelber Farbe. Beim Erhitzen der concentrirt salzsauren Lösung auf 160° tritt vollständige Zersetzung ein.

Die von der Dihydroverbindung des isomeren (3)-Phentriazins, durch Substitution der Imidgruppe abgeleiteten Homologen $C_6H_4\langle^{CH_2-N.C_6H_5}_{N=\dot{N}}$ und $C_6H_4\langle^{CH_2-N.C_7H_7}_{N=\dot{N}}$ sind bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die abgekühlten wässerigen Lösungen (bei normaler Temperatur entstehen ölige Nebenproducte) der Salze des o-Amidobenzylphenylhydrazins, o-Amidobenzylanilins und o-Amidobenzyl-p-toluidins erhalten worden (Busch Ber. 25, 448).

Das Hydrazin $NH_2.C_6H_4.CH_2.N(NH_2).C_6H_5$ reagirt hierbei nach Busch unter intermediärer, durch die oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure veranlasster Bildung des Nitrosamins $NH_2.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_5$ oder des unter Abspaltung der Amidgruppe entstehenden Diazochlorids des o-Amidobenzylanilins, welche im Sinne der folgenden Formeln Condensation erleiden:

$$C_6H_4\langle^{CH_2.N(NO).C_6H_5}_{NH_2} = C_6H_4\langle^{CH_2-N.C_6H_5}_{N=\dot{N}} + H_2O$$

$$C_6H_4\langle^{CH_2.NHC_6H_5}_{N=NCl} = C_6H_4\langle^{CH_2-N.C_6H_5}_{N=\dot{N}} + HCl.$$

Die Synthesen des Phenyl- und Tolyl-(3)-phentriazins aus o-Amidobenzylanilin und o-Amidobenzyltoluidin können natürlich in derselben Weise schematisirt werden. Der volle Verlauf der Umsetzung wird durch die Brutto-Gleichung:

$$C_6H_4\langle^{CH_2-NHC_7H_7}_{NH_2} + HNO_2 = C_6H_4\langle^{CH_2-N.C_7H_7}_{N=\dot{N}} + 2H_2O$$

dargestellt.

Benzazimid $C_6H_4\langle^{CO-NH}_{N=\dot{N}}$ und m-Tolylazizimid

$$CH_3.(^1)C_6H_3\langle^{(4)CO-NH}_{(3)N=\dot{N}}$$

werden bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die abgekühlten salzsauren Lösungen von o-Amidobenzamid und o-Amidotolylamid erhalten:

$$C_6H_4\langle^{CO.NH_2}_{NH_2} + HNO_2 = C_6H_4\langle^{CO-NH}_{N=\dot{N}} + 2H_2O$$

(Weddige J. pr. (2) 35, 262; Finger J. pr. (2) 37, 432; Niementowski Ber. 21, 1538).

Die Alkylderivate des Benzazimids, wie $C_6H_4\langle^{CO-N.CH_3}_{N=\dot{N}}$, welche auch aus Benzazimid selbst gewonnen werden können, entstehen synthetisch in analoger Weise bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf alkylirte o-Amidobenzamide, z. B.:

$$C_6H_4\langle^{CO.NHCH_3}_{NH_2} + HNO_2 = C_6H_4\langle^{CO-N.CH_3}_{N=\dot{N}} + 2H_2O.$$

Benzazimid ist ferner aus o-Amidobenzoësäureester erhalten worden, indem die abgekühlte salzsaure Lösung desselben mit Natriumnitrit behandelt und die fortdauernd kalt gehaltene Lösung mit Ammoniak übersättigt wurde. Der Prozess ist im Wesentlichen eine Umkehrung der vorher

besprochenen und beruht auf der Umsetzung der Aethoxylgruppe des zunächst gebildeten o-Diazobenzoësäureesters mit Ammoniak:

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\N{=}NCl\end{cases} + 2NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CO{-}NH\\N{=}N\end{cases} + C_2H_5OH + NH_4Cl$$

(Zacharias J. pr. (2) 43, 446).

Phenyl- und p-Tolyldihydro-(β)-phentriazin sind krystallinische, in Wasser fast unlösliche Körper von schwach basischem Charakter. Sie vereinigen sich mit Mineralsäuren zu Salzen, welche aus alkoholischer Lösung krystallisirt erhalten werden können und sich mit Metallchloriden zu Doppelsalzen verbinden. Reines Wasser zersetzt die Salze und Doppelsalze unter Abscheidung der freien Basen. — Die Beständigkeit der Verbindungen ist gering. Sie zersetzen sich schon beim Erhitzen auf ihre Schmelzpunktstemperatur unter Stickstoffentwickelung.

Benzazimid und seine Homologen sind krystallinische, in Wasser schwer lösliche Körper. Benzazimid und Tolylazimid schmelzen unter völliger Zersetzung, die Alkylderivate sind unzersetzt schmelzbar, Methylbenzazimid $C_6H_4\begin{cases}CO{-}N\,.\,CH_3\\N{=}N\end{cases}$ sublimirt. Die Verbindungen besitzen schwach basische Eigenschaften, sind in concentrirten Mineralsäuren löslich und werden aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert ausgefällt.

Benzazimid und Tolylazimid besitzen neben dem basischen auch sauren Charakter. Sie lösen sich in Alkalien zu Salzen der Form $R''\begin{cases}CO{-}NMe\\N{=}N\end{cases}$, aus welchen durch doppelte Umsetzung Salze der Schwermetalle erhalten werden können. Die Alkalisalze können aus Alkohol umkrystallisirt werden, die Silbersalze sind auch in wässeriger Lösung beständig.

Beim Erhitzen der Alkalisalze mit Alkyljodiden und den entsprechenden Alkoholen entstehen alkylirte Azimide, wie $C_6H_4\begin{cases}CO{-}N\,.\,CH_3\\N{=}N\end{cases}$, welche keine sauren Eigenschaften besitzen.

Der Condensationsring der Verbindungen ist wenig beständig. Die alkalischen Lösungen der nicht alkylirten Azimide zersetzen sich beim Erwärmen unter Bildung von Anthranilsäure bezw. ihrer Homologen und Stickstoff, die alkylirten Verbindungen sind noch unbeständiger und werden bei der Einwirkung von Alkalien allmählich schon in der Kälte (unter Bildung von Anthranilsäure) zerlegt.

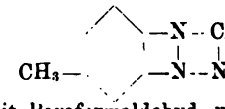
Gegen Säuren sind die Verbindungen beständiger; concentrirte Salzsäure zerlegt sie erst bei 120° unter Bildung von Salicylsäure und Chlorsalicylsäure.

(α)-Phentriazin $C_6H_4\begin{cases}N{=}CH\\N{=}N\end{cases}$. Bei der Reduction von Formyl-o-nitrophenylhydrazin (Bischler Ber. 22, 2806), beim Behandeln von Acet-o-amidophenylhydrazin mit P_2O_5 (Hempel J. pr. (2) 41, 174) und bei der Einwirkung von heissen concentrirten Mineralsäuren auf Formazylcarbonsäureester (Bamberger, Wheelwright Ber. 25, 3205). Tiefgelbe Nädelchen. Schmp. 74—75° (Ber. 25, 3206), Siedet unzersetzt bei 235—240°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Riecht alkaloïdartig.

p-Brom-(α)-phentriazin $Br.(^1)C_6H_3<^{(3)N=CH}_{(4)N=N}$. Bei der Reduction von p-Brom-formyl-o-nitrophenylhydrazin (Bischler, Brodsky Ber. 22, 2818). Gelbe feine Nädelchen. Löslich in Alkohol, Aether etc. und in heissem Wasser. Alkaloïdgeruch.

γ-Methyl-(α)-phentriazin $C_6H_4<^{N=C.CH_3}_{N=N}$. Bei der Reduction von Acetyl-o-nitrophenylhydrazin (Bischler Ber. 22, 2808). Krystalle. Schmp. 88—89°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 250—255°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Ligroïn. Riecht alkaloïdartig.

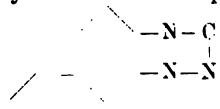
p-Brom-γ-methyl-(α)-phentriazin $Br.C_6H_3<^{N=C.CH_3}_{N=N}$. Bei der Reduction von p-Brom-acetyl-o-nitrophenylhydrazin (Bischler, Brodsky Ber. 22, 2818). Goldgelbe Blättchen. Schmp. 115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und heissem Wasser.

β-(p)-Tolyldihydro-m-tolutriazin  Beim Erhitzen von o-Amidoazotoluol mit Paraformaldehyd und Alkohol auf 140° (Goldschmidt, Poltzer Ber. 24, 1008). Weisse glänzende Prismen. Schmp. 178°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether. Das HCl-Salz schmilzt bei 220°, das Platindoppelsalz bei 216°.

β-(p)-Tolyl-γ-äthyl-dihydro-m-tolutriazin $C_7H_6<^{N-CH.C_2H_5}_{N-N.C_7H_7}$. Beim Erhitzen von o-Amidoazotoluol mit Propionaldehyd und Alkohol auf 140° (Goldschmidt, Poltzer Ber. 24, 1009). Weisse Nadeln. Schmp. 168°. Löslich in heissem Benzol. Das HCl-Salz schmilzt bei 96°, das Platindoppelsalz bei 221°.

β-(p)-Tolyl-γ-hexyl-dihydro-m-tolutriazin $C_7H_6<^{N-CH.C_6H_{13}}_{N-N.C_7H_7}$. Beim Erhitzen von o-Amidoazotoluol mit Oenanthol und Alkohol auf 175° (G., P. Ber. 24, 1010). Feine weisse Nadeln. Schmp. 165°. Löslich in heissem Benzol. Das HCl-Salz schmilzt bei 96°, das Platindoppelsalz bei 171°.

β-(p)-Tolyl-γ-phenyl-dihydro-m-tolutriazin $C_7H_6<^{N-CH.C_6H_5}_{N-N.C_7H_7}$. Beim Vermischen von o-Amidoazotoluol mit Benzaldehyd (Goldschmidt, Rosell Ber. 23, 505). Farblose silberglänzende Krystalldrusen. Schmp. 220°. Löslich in Alkohol.

β-Phenyl-dihydronaphtotriazin  Beim Erhitzen von Benzolazo-β-naphtylamin mit Paraformaldehyd auf 140° (Goldschmidt, Poltzer Ber. 24, 1003). Weisse durchsichtige Tafeln. Enthält Krystallwasser. Schmilzt wasserhaltig bei 164°, wasserfrei bei 184°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Das HCl-Salz schmilzt bei 254°, das Platindoppelsalz verkohlt gegen 240°.

β-Phenyl-γ-methyl-dihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<^{N\ CH.CH_3}_{N-N.C_6H_5}$. Beim Behandeln von Benzolazo-β-naptylamin mit Acetaldehyd und etwas Alkohol (Goldschmidt, Poltzer Ber. 24, 1004). Farblose glänzende Tafeln. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in heissem Benzol, wenig in Aether, unlöslich in Ligroïn. Das HCl-Salz schmilzt bei 252°, das Platindoppelsalz zersetzt sich gegen 260° unter Verkohlung.

Jodmethylat $C_{15}H_{15}N_3.CH_3J$. Beim Erhitzen der Componenten auf 100° (G., P. Ber. 24, 1006). Weisse Tafeln. Schmp. 244°.

β-(p)-Nitrophenyl-γ-methyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CH.CH_3\\ \dot{N}-\dot{N}.C_6H_4NO_2\end{matrix}$. Beim Kochen der Eisessiglösung von p-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin und Acetaldehyd (Meldola, Forster Chem. Soc. 1891, I, 697). Rosettenförmige, dicke Prismen. Schmp. 107°. Löslich in Alkohol.

β-Phenyl-γ-äthyl-dihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CH.C_2H_5\\ \dot{N}-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Behandeln von Benzolazo-β-naphtylamin mit Propionaldehyd und etwas Alkohol (G., P. Ber. 24. 1006). Feine weisse Nadeln. Schmp 219°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Das HCl-Salz schmilzt bei 258°, das Platindoppelsalz verkohlt bei 265°.

β-Phenyl-γ-hexyl-dihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CH.C_6H_{13}\\ \dot{N}-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung von Benzolazo-β-naphtylamin mit Oenanthol (G., P. Ber. 24. 1007). Feine weisse Nadeln. Schmp. 176,5°. Löslich in Alkohol und Benzol. Das HCl-Salz schmilzt bei 226°, das Platindoppelsalz bei 225°.

β-Phenyl-γ-furyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CH.C_4H_3O\\ \dot{N}-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erwärmen von Benzolazo-β-naphtylamin mit Furfurol und Alkohol (G., P. Ber. 24, 1007). Feine weisse Nadeln. Schmp. 241°. Löslich in Benzol. Das HCl-Salz verkohlt gegen 230°, das Platindoppelsalz gegen 240°.

β-γ-Diphenyl-dihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CH.C_6H_5\\ \dot{N}-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Benzolazo-β-naphtylamin mit Benzaldehyd und etwas Alkohol auf 140° (Goldschmidt, Rosell Ber. 23, 506). Weisses Krystallpulver. Schmp. 193°. Schwer löslich in Benzol und Aether. Das HCl-Salz schmilzt bei 220°.

β-(p)-Chlorphenyl-γ-phenyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CH.C_6H_5\\ \dot{N}-\dot{N}.C_6H_4Cl(p)\end{matrix}$. Beim Erhitzen der Eisessiglösung von p-Chlorbenzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd (Meldola, Forster, Chem. Soc. 1891, I, 690). Bildet weisse glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmp. 211—212° oder grosse, durchscheinende, bei 206° schmelzende Krystalle. Leicht löslich in heissem Alkohol und Toluol.

β-(p)-Bromphenyl-γ-phenyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CH.C_6H_5\\ \dot{N}-\dot{N}.C_6H_4Br(p)\end{matrix}$. Aus p-Brombenzolazo-$\beta$-naphtylamin und Benzaldehyd (Meldola, Forster Chem. Soc. 1891. I, 690). Farblose Prismen. Schwärzt sich bei 195°. Schmilzt bei 211°. Löslich in Alkohol.

β-(o)-Nitrophenyl-γ-phenyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CH.C_6H_5\\ \dot{N}-\dot{N}.C_6H_4.NO_2(o)\end{matrix}$. Beim Kochen der Eisessiglösung von o-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin mit Benzaldehyd (Meldola, Forster Chem. Soc. 1891, I, 683). Prismatische durchsichtige Nadeln vom Schmp. 210—211° oder kleine gelbe Nadeln vom Schmp. 208—209°. Löslich in heissem Alkohol.

β-(m)-Nitrophenyl-γ-phenyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CH.C_6H_5\\ \dot{N}-\dot{N}.C_6H_4.NO_2(m)\end{matrix}$. Aus m-Nitrobenzolazo-$\beta$-naphtylamin und Benzaldehyd (Meldola, Forster Chem. Soc. 1891, I, 684). Farblose rhombische Krystalle. Schmp. 228,5° oder gelbe undurchsichtige Rhomben. Schmp. 225—226°. Schwer löslich in heissem Alkohol.

β-(p)-Nitrophenyl-γ-phenyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CH.C_6H_5\\ \dot{N}-\dot{N}.C_6H_4NO(p)\end{matrix}$ (M., F. Chem. Soc. 1891, I, 685). Kleine durchscheinende Tafeln. Sintert bei 235°, schmilzt bei 243° unter Schwärzung. Schwer löslich in Alkohol.

β-Phenyl-γ-(m)-nitrophenyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CH.C_6H_4.NO_2(m)\\ \dot{N}-\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erhitzen der Eisessiglösung von Benzolazo-β-naphtylamin und m-Nitrobenzaldehyd (M., F. Chem. Soc. 1891, I. 700). Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 215° schmelzen, aus Eisessig mit Krystalleisessig in bei 212° schmelzenden prismatischen Nadeln.

β-Phenyl-γ-(p)-nitrophenyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6\begin{cases}N-CH\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2(p)\\ \dot{N}-N\,.\,C_6H_5\end{cases}$. Aus Benzolazo-$\beta$-naphtylamin und p-Nitrobenzaldehyd (M., F. S. 699). Krystallisirt aus Eisessig (mit dem Lösungsmittel) oder Alkohol in gelben Nadeln. Schmilzt unter Schwärzung bei 228—229°.

β-(m)-Nitrophenyl-γ-(m)-nitrophenyldihydronaphtotriazin

$$C_{10}H_6\begin{cases}N-CH\,.\,C_6H_4NO_2(m)\\ \dot{N}-N\,.\,C_6H_4NO_2(m)\end{cases}.$$

Aus m-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin und m-Nitrobenzaldehyd (M., F. S. 693). Rhombische Krystalle. Schmilzt bei 248—249° unter Schwärzung. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

β-(p)-Nitrophenyl-γ-(p -nitrophenyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6\begin{cases}N-CH\,.\,C_6H_4NO_2(p)\\ \dot{N}-N\,.\,C_6H_4NO_2(p)\end{cases}$.

Aus p-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin und p-Nitrobenzaldehyd (M., F. S. 694). Gelbe, bei 267° unter Schwärzung schmelzende Nadeln, oder orangefarbene kleine, bei 269—270° unter Schwärzung schmelzende Rhomben. Unlöslich in Alkohol, löslich in siedendem Eisessig. Löslich in alkoholischen Alkalien.

β-(p)-Nitrophenyl-γ-(p)-nitrophenyl-γ-methyl-dihydronaphtotriazin

$$C_{10}H_6\begin{cases}N-C(CH_3)\,.\,C_6H_4NO_2(p)\\ \dot{N}-N\,.\,C_6H_4NO_2(p)\end{cases}.$$

Beim Kochen der alkoholisch-alkalischen Lösung der vorstehenden Verbindung mit Jodmethyl (M., F. S. 696). Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol.

Trinitrodiphenyldihydronaphtotriazin $C_{22}H_{14}(NO_2)_3N_3$. Entsteht neben dem isomeren und dem Tetranitroproduct beim Eintragen von Diphenyldihydronaphtotriazin in rauchende Salpetersäure (M., F. S. 682). Kleine Säulen. Schmp. 295°. Löslich in Nitrobenzol.

Isomeres Trinitrodiphenyldihydronaphtotriazin $C_{22}H_{14}(NO_2)_3N_3$. Schmp. 249°.

Tetranitrodiphenyldihydronaphtotriazin $C_{22}H_{13}(NO_2)_4N_3$. Kleine Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol.

β-(m)-Amidophenyl-γ-phenyl-dihydronaphtotriazin $C_{10}H_6\begin{cases}N-CH\,.\,C_6H_5\\ \dot{N}-\dot{N}\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2(m)\end{cases}$

Entsteht neben dem Imidazol $C_{10}H_6\begin{cases}NH\\ N\end{cases}\!\!>C\,.\,C_6H_5$ und der Azoxyverbindung (s. u.) beim Behandeln von β-(m)-Nitrophenyl-γ-phenyldihydronaphtotriazin mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure (M., F. S. 706). Weissliche Nadeln. Schmilzt gegen 190°. Löslich in Alkohol und Toluol.

Benzoylderivat $C_{22}H_{16}N_3\,.\,NHC_7H_5O$. Beim Erhitzen der Amidobase mit Benzoylchlorid (M., F. S. 708). Weisses, amorphes Pulver. Erweicht bei 171°, schmilzt unter Schwärzung bei 176—177°. Ziemlich schwer löslich in Toluol.

Azoxyverbindung $C_{22}H_{16}N_3\,.\,N\!<\!\!\begin{matrix}O\\ \diagup\!\diagdown\end{matrix}\!\!>N\,.\,C_{22}H_{16}N_3$ (M., F. S. 706). Orangefarbene Nadeln. Sintert oberhalb 200°, zersetzt sich unter Schwärzung oberhalb 223°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

β-(p)-Sulfophenyl-γ-phenyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6\begin{cases}N-CH\,.\,C_6H_5\\ \dot{N}-\dot{N}\,.\,C_6H_4\,.\,SO_3H(p)\end{cases}$. Aus p-Sulfobenzolazo-$\beta$-naphtylamin und Benzaldehyd (M., F. S. 687). Fällt aus ammoniakalischer Lösung auf Säurezusatz in gelblich-weissen Flocken, welche beim Stehen krystallinisch werden. Schwärzt sich bei 250—260°. Enthält Krystallwasser. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

β-(o)-Methoxyphenyl-γ-phenyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6\begin{cases}N-CH\,.\,C_6H_5\\ \dot{N}-\dot{N}\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3(o)\end{cases}$.

Aus o-Methoxybenzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd (M., F. S. 698). Glänzende Krystalle. Schmp. 167°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

β-(β)-Naphtyl-γ-phenyldihydronaphtotriazin $C_{10}H_6\begin{cases}N-CH\,.\,C_6H_5\\ \dot{N}-\dot{N}\,.\,C_{10}H_7\end{cases}$. Aus o-Amidoazo-$\beta$-naphtalin und Benzaldehyd (M., F. S. 698). Rosetten durchscheinender Nadeln vom Schmp. 203° oder undurchsichtige weisse Nadeln vom Schmp. 204 bis 205°. Löslich in Alkohol und Toluol.

β-Phenyl-γ-ketodihydronaphtotriazin $C_{10}H_6<\begin{matrix}N-CO\\N-N.C_6H_5\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Benzolazo-β-naphtylamin mit zwei Molecülen Phenylcyanat und Benzol auf 150° (Goldschmidt, Rosell Ber. 23, 503). Gelbe Nädelchen. Schmp. 252°. Schwer löslich in Benzol.

γ-Phenyldihydro-β)-phentriazin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\N=N\end{matrix}$. Beim Behandeln von o-Amidobenzylphenylhydrazin oder o-Amidobenzylanilin mit salpetriger Säure (Busch Ber. 25, 448). Fast weisse, glänzende Blättchen. Schmilzt bei 128° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser. Das Platindoppelsalz schmilzt und verpufft bei 130°, das Pikrat bei 111°.

γ-(p)-Tolyldihydro-(β)-phentriazin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_7H_7\\N=N\end{matrix}$. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzyl-p-toluidin (Busch Ber. 25, 450). Gelbe, glänzende, rautenförmige Blätter oder derbe glänzende Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 151°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leichter in heissem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Das Platindoppelsalz schmilzt unter Aufschäumen gegen 190°, das Pikrat bei 132°.

Benzazimid $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\N-N\end{matrix}$. Bei der Einwirkung von HNO_2 auf o-Amidobenzamid (Weddige J. pr. (2) 35, 262; Finger J. pr. (2) 37, 432); aus o-Amidobenzoësäureester durch HNO_2 und NH_3 (Zacharias J. pr. (2) 43, 446). Feine Nädelchen oder Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 211—212°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkalien und Soda.

γ-Methylbenzazimid $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.CH_3\\N=N\end{matrix}$. Aus Benzazimidnatrium, CH_3J und Holzgeist bei 110° oder aus o-Amidobenzmethylamid durch HNO_2 (Weddige J. pr. (2) 35, 262; Finger J. pr. (2) 37, 432). Lange, glänzende Nadeln. Schmilzt gegen 123°. Sublimirt in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

γ-Aethylbenzazimid $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.C_2H_5\\N=N\end{matrix}$. Aus o-Amidobenzäthylamid durch salpetrige Säure (Finger J. pr. (2) 37, 438). Nadeln. Schmilzt gegen 70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und heissem Wasser.

Toluylazimid $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CO-NH\\N=N\end{matrix}$. Aus o-Amido-p-toluylamid durch HNO_2 (Niementowski Ber. 21, 1538) Lange, weisse Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 226°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und $CHCl_3$.

---

f) Verbindungen, deren Condensationsring vier Stickstoffatome enthält.

Der Condensationsring der Verbindungen dieser Gruppe enthält zwei Kohlenstoffatome, zwei Stickstoffatome und zwei ev. substituirte Imidgruppen. Diese Imidgruppen nehmen in den zur Zeit bekannten Verbindungen entweder die dem Benzolkern unmittelbar benachbarten Stellungen ein, oder sie stehen in der β- und γ-Stellung des Condensationsrings.

Die Verbindungen der ersteren Art bezeichnet man als Phentetrazine die der zweiten sollen im Folgenden Isophentetrazine genannt werden.

IV. Verbindungen, deren Condensationsring aus mehr als sechs Gliedern besteht.

Condensationsproducte mit sieben- und mehrgliedrigen Stickstoffkernen sind selten, und die angenommenen Constitutionsformeln der dieser Gruppe zugetheilten Verbindungen bedürfen zum Theil noch weiterer Bestätigung.

Es sind Verbindungen mit sieben-, acht-, neun-, zehn- und achtzehngliedrigen Condensationsringen erhalten worden.

a) Unter den Producten, welche einen siebengliedrigen Stickstoffring[1]) enthalten, sind Diphenimid $\begin{matrix}C_6H_4-CO\\C_6H_4-CO\end{matrix}\!\!>\!NH$, Pyrensäureimid $C_{12}H_6(CO)\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ und Phtalureïd $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ zu erwähnen. Die beiden ersteren entsprechen in ihrer Zusammensetzung dem Bau der Imide der Orthodicarbonsäuren und sind in ähnlicher Weise wie die letzteren dargestellt worden.

Diphenimid wird aus dem Anhydrid der Diphensäure $\begin{matrix}C_6H_4-CO\\C_6H_4-CO\end{matrix}\!\!>\!O$ beim Erwärmen mit Ammoniak und Erhitzen der zunächst gebildeten Diphenaminsäure (Graebe, Aubin Ann. 247, 257 ff.), Pyrensäureimid beim Stehen einer ammoniakalischen Lösung von Pyrensäure erhalten (Bamberger, Philip Ann. 240, 175).

Diphenimid entsteht auch, wenn die Eisessiglösung von Phenanthrenchinonmonoxim mit Salzsäure gesättigt wird, durch eine im Sinne der Gleichung $\begin{matrix}C_6H_4-CO\\C_6H_4-C=NOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4-CO\\C_6H_4-CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ verlaufende Umlagerung (Weyerhof Ber. 21, 2356).

Diphenimid bildet farblose glänzende Nadeln, welche bei 215° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind und von $CHCl_3$ und Alkalien leicht aufgenommen werden.

Pyrenimid bildet glänzende, gelbe, in kalter Natronlauge unlösliche Blättchen.

Phtalureïd $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ entsteht beim Erwärmen von Phtalursäure $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOH\\CO.NH.CO.NH_2\end{matrix}$ mit $POCl_3$ (Pintti Ann. 214, 23). Die Verbindung bildet lange seideglänzende Nadeln, welche sich bei 185—190° in Phtalimid und Cyanursäure zersetzen. In Wasser ist sie schwer löslich; mit ammoniakalischer Silberlösung reagirt Phtalureïd unter Bildung eines in langen Nadeln krystallisirenden Silbersalzes.

---

b) Von Verbindungen mit achtgliedrigem Condensationsring sind die Körper $\begin{matrix}C_6H_4-N=C.C_6H_5\\C_6H_4-N=C.C_6H_5\end{matrix}$; $OH.C_6H_3\!<\!\begin{matrix}N=\!=\!=N\\N(C_2H_5)-CH_2\end{matrix}\!\!>\!C_6H_4$, ferner

[1]) s. a. Oximanhydride.

zwei Verbindungen, deren Constitution durch die nicht mit gleicher Sicherheit erwiesenen Formeln $C_6H_4<^{O-CH_2-CH_2}_{NH-C(C_6H_5)}>N$ und $\begin{matrix}C-C_6H_4-NH\\ \|\\ C-C_6H_4-NH\end{matrix}$ ausgedrückt worden ist und das Anhydrid des Phenylhydrazids der Diphensäure $\begin{matrix}C_6H_4-CO-NH\\ C_6H_4-CO-N\,.\,C_6H_5\end{matrix}$ bekannt.

Die Verbindung $\begin{matrix}C_6H_4-N=C\,.\,C_6H_5\\ C_6H_4-N=C\,.\,C_6H_5\end{matrix}$ entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von o-o-Diamidodiphenyl mit Benzil auf 160—170° (Täuber Ber. 25, 3288). Die Umsetzung ist der Bildung von Chinoxalinen aus o-Diaminen und o-Diketonen analog und entspricht der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_4-NH_2\\ C_6H_4-NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CO\,.\,C_6H_5\\ CO\,.\,C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4-N=C\,.\,C_6H_5\\ C_6H_4-N=C\,.\,C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O.$$

Die in Wasser unlösliche, in Alkohol, Eisessig und Ligroïn schwer, in Aether, Benzol und Phenol leicht lösliche Verbindung krystallisirt in gelben bei 238° schmelzenden Prismen. Kleine Mengen destilliren unzersetzt. Der indifferente Körper verwandelt sich beim Behandeln mit siedendem Alkohol und Natriumamalgam in ein schwach basisches Hydroproduct, welches der Constitutionsformel $C_6H_4<^{NH-CHC_6H_5}_{NH-CHC_6H_5}$ entsprechend zusammengesetzt ist. Aus Alkohol krystallisirt diese in Wasser unlösliche Verbindung in bei 154° schmelzenden farblosen Krystallen. Sie löst sich in verdünnten Mineralsäuren unter Salzbildung; reines Wasser zersetzt die entstandenen Salze. Salpetrige Säure substituirt die Imidgruppen unter Bildung einer Nitrosoverbindung.

Gegen gelinde Oxydationsmittel ist das Hydroproduct beständig, kräftiger oxydirende Agentien zerstören den Condensationsring.

Die Verbindung $OH.C_6H_3<^{N\quad\quad N}_{N(C_2H_5)-CH_2}>C_6H_4$, Azobenzyläthylamidophenol entsteht bei der Einwirkung von Nariumnitrit auf die stark gekühlte, verdünnt salzsaure Lösung von o-Amidobenzyläthylmetaamidophenol $OH.C_6H_4.N(C_2H_5).CH_2.C_6H_4.NH_2$ (Lellmann, Boye Ber. 23, 1782). Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$OH.C_6H_3<^{H}_{N(C_2H_5).CH_2.C_6H_4.N:NCl} = OH.C_6H_3<^{N\quad\quad N}_{N(C_2H_5)-CH_2}>C_6H_4 + HCl.$$

Das gebildete Condensationsproduct wird aus der salzsauren Lösung durch Natriumacetat ausgefällt. Es bildet ein dunkelbraunes, grünglänzendes Pulver, welches in Alkohol, Eisessig, Phenol und in verdünnten Säuren löslich ist. Seine sauren Lösungen färben Seide gelbbraun.

Die Verbindung $C_6H_4<^{O-CH_2-CH_2}_{NH-C(C_6H_5)}>N$, Anhydrobenzamidoäthyl-o-amidophenyläther bildet sich beim Behandeln von Benzoylamidoäthyl-o-nitrophenyläther $C_6H_4<^{O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH\,.\,CO\,.\,C_6H_5}_{NH_2}$ mit Zinn und Salzsäure (Weddige J. pr. (2) 24, 249). Das Condensations-

product bildet schwach violett gefärbte, glänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 149—151°. Es ist wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether und besitzt die Eigenschaften einer starken Base.

Das sogenannte Diimidotolan $\begin{matrix} C-C_6H_4-NH \\ \vdots \\ C-C_6H_4-NH \end{matrix}$ entsteht bei der Einwirkung von Zinn und alkoholischer Salzsäure auf reines Isodinitrobenzol (Golubew J. russ. ch. G. 16, 577). Die in rhombischen Tafeln krystallisirende Verbindung sublimirt bei 250° und schmilzt bei 380°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Gegen Schwefelsäure und Salzsäure ist der Körper beständig, beim Kochen mit alkoholischem Kali wird er zersetzt. Er besitzt keine basischen Eigenschaften. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht das Dibenzoylderivat $C_{14}H_8(N.C_7H_5O)_2$, das in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 239,5—240,5 krystallisirt. Es ist in Alkohol und Benzol löslich und wird durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift.

Das Anhydrid des Diphensäurephenylhydrazids entsteht beim Erhitzen des Diphensäurephenylhydrazids auf 230—250° (Graebe, Aubin Ann. 247, 274). Die Verbindung ist krystallinisch, schmilzt bei 150° und löst sich nicht in Soda.

---

c) Zwei Verbindungen mit neungliedrigem Condensationsring sind von Lellmann und Mayer (Ber. 25, 3578) bei der Einwirkung einer alkalisch-alkoholischen Zinnchlorürlösung auf die Toluollösung von o-Dinitrodibenzylanilin $C_6H_5N<\begin{matrix} CH_2.C_6H_4.NO_2 \\ CH_2.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$ und von o-Dinitro-dibenzyl-p-toluidin $CH_3.C_6H_4N<\begin{matrix} CH_2.C_6H_4.NO_2 \\ CH_2.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$ erhalten worden.

Die Verbindungen, welche als o-Azodibenzylanilin und o-Azodibenzyl-p-toluidin bezeichnet worden sind, entsprechen den Formeln $C_6H_5N<\begin{matrix} CH_2.C_6H_4.N \\ CH_2.C_6H_4.\ddot{N} \end{matrix}$ und $CH_3.C_6H_4N<\begin{matrix} CH_2.C_6H_4.N \\ CH_2.C_6H_4.\ddot{N} \end{matrix}$ und entstehen im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5N<\begin{matrix} CH_2.C_6H_4.NO_2 \\ CH_2.C_6H_4.NO_2 \end{matrix} + 4H_2 = C_6H_5N<\begin{matrix} CH_2.C_6H_4.N \\ CH_2.C_6H_4.\ddot{N} \end{matrix} + 4H_2O.$$

Die Producte bilden flache, rothe Nadeln, welche sich in Nitrobenzol und in heissem Benzol und Toluol lösen.

o-Azodibenzylanilin schmilzt bei 226°, das homologe p-Toluidinderivat bei 211°.

Eine dritte Verbindung mit neungliedrigem Condensationsring ist das von Griess (Ber. 18, 2414) beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Cyancarbimidamidobenzoësäure erhaltene Imidophenylbenzylglycocyamidin $C_6H_4<\begin{matrix} NH-C(NH)-NH \\ NH-CO--C_6H_4 \end{matrix}$.

Der Körper bildet sechsseitige Täfelchen, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, besitzt saure Eigenschaften und bildet mit Alkalien und Erdalkalien Salze.

---

d) Als Verbindungen mit zehngliedrigem Condensationsring sind zwei Körper aufgefasst worden, welche bei verdoppeltem Moleculargewicht die Zusammensetzung des Indols und Isindols besitzen.

Die erstere, Diindol, entspricht der Constitutionsformel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH-NH\\NH-CH=CH\end{matrix}>C_6H_4,$$

die letztere besitzt jedenfalls die Zusammensetzung

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH-CH_2\\CH_2-NH-CH_2\end{matrix}>C_6H_4.$$

Diindol (Indolin) entsteht beim anhaltenden Erhitzen von Indigweiss mit Barythydrat, Zinkstaub und Wasser auf 180° (Schützenberger J. 1877, 511) oder bei der Reduction von Flavindin mit Natriumamalgam und verdünnter Natronlauge (Giraud J. 1880, 586). Die Verbindung sublimirt in blassgelben Nadeln, schmilzt bei 245°, ist unlöslich in Wasser, löst sich mit blauer Fluorescenz in Alkohol und Aether. Sie besitzt basische Eigenschaften und bildet mit Mineralsäuren beständige Salze.

Beim Einleiten von Chlor in seine Chloroformlösung entsteht Dichlorindolin $C_{16}H_{12}Cl_2N_2$ (Giraud J. 1880, 586), bei der Einwirkung von warmer Salpetersäure das aus Alkohol in orangegelben Krystallen erhaltene Dinitroindolin $C_{16}H_{12}(NO_2)_2N_2$ und beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° Indolindisulfosäure $C_{16}H_{12}(SO_3H)_2N_2$.

Das polymere Isoindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH-CH_2\\CH_2-NH-CH_2\end{matrix}>C_6H_4$ entsteht beim 8stündigen Erhitzen von o-Xylylenbromid oder der Verbindung

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N(Br)<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$$

mit alkoholischem Ammoniak in Röhren auf 170° (Scholtz Ber. 24, 2404). Die bei 79—80° schmelzende Verbindung bildet Krystallnadeln, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind und im Vacuum unzersetzt destilliren. Sie besitzt die Eigenschaften einer secundären Base, bildet krystallinische Salze und giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat.

Eine ähnliche Constitution besitzen wahrscheinlich das Diimidoisatin und das Oxydiimidoisatin. Ersteres entspricht wahrscheinlich der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C(NH)-C(NH)\\NH-NH-\!\!-C_6H_4\end{matrix}>CO$. Es bildet sich beim Erhitzen von Isatin mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (Sommaruga Ann. 190, 371; 194, 86; Ber. 12, 980). Die in hellgelben verfilzten Nadeln krystallisirende Verbindung schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Sie ist sehr schwer löslich, verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Salzen und zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Ammoniak und Monoamidoisatin. Natriumamalgam verwandelt es in Dihydromonoamidoisatin.

Oxydiimidoisatin $C_{16}H_{14}N_6O_3$ entsteht neben der vorstehenden Verbindung (S. Ann. 190, 377). Der in Wasser und Alkohol lösliche Körper bildet lange, bei 295—300° schmelzende Nadeln. Die Verbindung besitzt nur basische Eigenschaften, löst sich in verdünnten Säuren zu beständigen krystallinischen Salzen, wird dagegen von Alkalien nicht aufgenommen.

e) Eine Verbindung mit achtzehngliedrigem Condensations-